



TITLE:

一次元的電子系を有する配向性有機薄膜の構造と積層化(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

吉田, 要

CITATION:

吉田, 要. 一次元的電子系を有する配向性有機薄膜の構造と積層化. 京都大学, 2001, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2001-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3182982>

RIGHT:

学位申請論文

主論文

一次元的電子系を有する配向性有機薄膜の 構造と積層化

結晶化学分科

吉田 要

目次

1. 緒言	3
1-1. 有機デバイス	3
1-2. デバイス作製技術	4
1-2-1. デバイスの高機能化	4
1-2-2. 有機材料の集積化	5
1-3. 研究背景・目的	6
1-3-1. 用いた有機材料	7
1-3-2. エピタキシー	8
1-3-3. 選択的結晶成長	10
1-3-4. 有機多層薄膜の構造評価	12
2. 実験	14
2-1. 試料の合成	14
2-2. 真空蒸着法による薄膜作製	15
2-3. 原子間力顕微鏡による形態観察	16
2-4. 紫外-可視吸収スペクトルの測定	17
2-5. 透過型電子顕微鏡による観察	17
2-6. X 線回折計による測定	20
2-7. 熱処理による相転移	20
3. 結果と考察	22
3-1. 単層薄膜における形態、構造と特性	22
3-1-1. $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 薄膜	22

3-1-2. Ni(dmg) ₂ 薄膜	26
3-1-3. Pt(dpg) ₂ 薄膜	28
3-1-4. Pt(bqd) ₂ 薄膜	31
3-1-5. Ni(salen) 薄膜	36
3-1-6. DTHXBQ 薄膜	39
3-1-7. DTHPBQ 薄膜	41
3-1-8. まとめ	42
3-2. 二層薄膜の構造と特性	45
3-2-1. Pt(dmg) ₂ 薄膜上における二層薄膜	45
3-2-2. 積層順序の逆転	51
3-2-3. Ni(dmg) ₂ 薄膜上における二層薄膜	54
3-2-4. 二層薄膜の紫外-可視吸収スペクトル	54
3-2-5. 選択的重畳結晶成長の原因	55
3-2-6. 表面処理した基板上への蒸着	60
4. 結論	62
5. 謝辞	64

参考文献

図表

1. 緒言

1-1. 有機デバイス

コンピューターに代表される情報技術は、情報処理、情報伝達、情報蓄積の3つの要素からなる。20世紀半ばにトランジスタや光ファイバーが発明されて以降、情報処理は半導体トランジスタ、情報伝達は半導体レーザーやガラスファイバー、情報蓄積は磁気ディスク、光ディスクなどといったように、機能性無機材料が用いられてきた。情報処理を例にとると、現代社会は MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) トランジスタからなる集積回路 (IC : integrated circuit) によって支えられているといっても過言ではない。FIGURE 1.1.1 に示したように、MOS-IC (DRAM) の急速な進歩は 1970 年頃から始まり、3 年ごとにトランジスタの最小寸法を 70%、1 チップ上の集積度を 4 倍という凄まじい速度で進歩してきた[ref. 1.1.1]。現在に至っては最小寸法が $0.2\ \mu\text{m}$ 、集積密度が 1 億個/ cm^2 以上の超 LSI (large scale integration) が量産されるに至った。しかしこのペースの進歩が維持された場合、10 年後にはトランジスタの寸法は $0.07\ \mu\text{m}$ と、物理的、化学的、材料的な限界に直面する時期になり、超 LSI の急激な進歩は終止符を打つと予想されている[ref. 1.1.2]。シリコンデバイスでは、シリコンに不純物をドーピングして n 型と p 型半導体を作り、これらの接合界面における整流作用を基本としている。回路のサイズが大きい場合には、ドーパント原子 / シリコン原子の比は統計的に扱って問題とはならない。しかし、次第にサイズが小さくなると、ドーピングの制御が困難になり、ドーピングを利用した機能性材料では微細化において限界が生じる。たとえば仮に 1 つの素子の中にシリコン原子が 100 個しかなく、そこに 0.1% の比率でホウ素をドーピングしようとした場合、素子 1 個あたりホウ素原子が 0.1 個となってしまう。つまり素子 10 個のうち、

ホウ素原子 1 個が入った素子が 1 個あり、その他 9 個には入っていないという事になり素子として成立しないのである。それに対して有機材料使った場合、機能を発現する最小単位は分子そのものであり、ドーピングに頼らず均一な素子をつくる事ができ、前述のような問題は起こらない。現在の情報技術を支えている無機の機能性材料と分子デバイスの特長を比較すると、以下ようになる。無機機能性材料は、種々の特性を発現するために多くの異なった組成と構造を持った材料を使う必要がある。一方、分子を用いれば、炭素、水素、酸素、窒素など、ごく少数の元素を用いるだけで全ての機能をカバーできる可能性がある。また、これらの元素は、地球上に大量に存在するため、資源的な問題も起こらない。さらに、有機材料は電子状態を所望の形（分子構造）に設計可能であり、無機材料に比べて、その立体構造を反映した電気的性質や光学的性質が現れやすくなる。このことは少数の分子集合体、究極的には分子 1 個に機能を持たせ（分子デバイス）、これを集積化しようとする場合には特に有利となる。これまでに有機系、無機系ともに人工的に設計構築した特異かつ多様な機能性を発現する分子デバイス実現に向かって多くの研究が行なわれてきている。この途上に位置するのが分子集合体であり、現時点で有機分子の持つ機能を最大限に引き出すための最も現実的な手段が有機超薄膜であると考えられる。

1-2. デバイス作製技術

1-2-1. デバイスの高機能化

前節で述べたように、近年、デバイスに用いる機能性材料として無機機能性材料にかわって有機機能性材料が注目を集めている。有機デバイスの究極的な概念の 1 つとして分子 1 つにデバイスの機能を持たせた分子デバイスというものがある。人類は数千年の間、分子のバルク材料としての性質を利用していた

(TABLE 1.2.1)。はじめて分子一個の特性を利用した「単一分子ダイオード」が理論的に提案[ref. 1.2.1]されて以来、単分子デバイスの研究は一気に盛り上がり、これまでに多くの研究がなされている[ref. 1.2.2~3]。しかし、盛んな研究にも関わらず分子デバイスというものが未だに現実味を帯びてこないのは、単分子の特性評価法の問題もさる事ながら、高密度配列する手段つまり素子の集積化技術が確立していない事が大きいと考えられる。走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた原子・分子操作技術における進展から、分子デバイスの実現が少しずつ近づいているようにも思われるが[ref. 1.2.4]、それには特別な装置と技術が必要とされ、大規模な集積化には労力・費用の面で非常に不利であるといえる。新たなデバイスの研究開発には、産業界を含めて大規模な研究が必要であるが、その点でコストや生産性における問題は非常に大きなネックとなってしまう。ここでこのような STM 等を用いた分子操作を“個別操作”と考え、分子を集団的に取り扱い集積化を行う技術として“集団的操作”というものが考えられる。これらは分子自身が熱力学的に安定な構造をとったり、結晶成長したりする事を利用しており、分子個々について操作する必要がないので低コスト化や大量生産に対して有利に働く。ただし集団的操作による集積化技術においては、それが分子による自発的な作用を利用しているため、分子を積極的に所望する形に配列し、そして集積化するためには、その機構を明らかにしていく必要がある。

1-2-2. 有機材料の集積化

集団的操作を行う作製技術については大別すると、液相から成膜する“ウェット・プロセス”(TABLE 1.2.2)と気相から成膜する“ドライ・プロセス”(TABLE 1.2.3)にわけられる。性質の異なる機能性材料を積層化した多層薄膜は、単に両者の機能を兼ね備えるだけではなく、量子サイズ効果などに起因する電子準位

を利用する事などにより、新たな機能の発現も期待される。これらは既に多くの研究がなされており、特に無機材料の超格子構造作製において真空蒸着法を始めとするドライ・プロセスによる製膜技術はある程度確立され実用化されている[ref. 1.2.5]。ドライ・プロセスによる製膜はウェット・プロセスのように不純物である溶媒分子などの混入をなくす事ができ、高品質な薄膜の形成に有利である。またエピタキシー現象を利用すれば膜内における結晶配向の制御も可能となる。こうした有機多層薄膜やその有機量子井戸構造の研究[ref. 1.2.6~19]は、近年活発に行われており、それらで用いられる材料は、高分子[ref. 1.2.6]、色素[ref. 1.2.7~8]、結晶性有機分子[ref. 1.2.9~19]などである。しかし研究が盛んになってきたにも関わらず、有機 EL 素子において実用化が進められている以外では、無機材料に比べて有機材料は実用化への道は遠いのが現状である。この原因の一つは有機多層膜作製において問題点が多いということであり、機能的有機多層膜の実現にはこれらの問題の解決が必要であると考えられる。

1-3. 研究背景・目的

前節でも述べたように集团的操作による製膜技術は無機材料にとどまらず、有機材料まで応用され多くの研究がなされている。超格子構造の作製技術においては以下のような項目が要求される。(1)高純度で高品質な膜である事、(2)厚さが数 nm 程度の均質な膜である事、(3)配列配向制御して秩序構造を有する膜である事、(4)分子レベルでの接合界面が形成される事、(5)膜の厚さ方向、面内方向に人工的微細構造が形成可能である事などが要求される。しかし有機材料においては分子自身の異方性などに起因する系の複雑さから、nm オーダーでの一様な膜の形成は困難であるのが現状である。ウェット・プロセスのいくつかの方法（例：交互積層膜[ref. 1.3.1~4]、LB 膜[ref. 1.3.5~7]）ではおおよそ単分子

層の積層化に成功しているものの、この方法で用いられる分子のタイプが大きく制限されてしまう点と、面内においては配向制御が完全ではない点で不利だといわざるを得ない。そこで本研究ではドライ・プロセスの代表的な例である真空蒸着法に焦点を絞り、特にその特異な性質が注目されている一次元的電子系有機材料[ref. 1.3.8~9]についてその薄膜の構造を調べ多層化への指針を探るべく、その結晶成長プロセスの機構解明を目的に研究を行った。ここでいう一次元的電子系材料とは、分子がスタックした分子カラム内において、分子間の軌道の重なりによりカラム内に非局在化電子が存在するような材料をさしている。一次元的電子系材料の例を FIGURE 1.3.1 に示す。一般的には(a)に示す TTF-TCNQ 錯体のような π 電子系によるもの[ref. 1.3.10~11]、(b)に示すマグナス塩といった金属 d 電子系によるもの[ref. 1.3.12]などがあり、少し異なるものとしては(c)に示すようなポリアセチレンといった π 共役系を利用した導電性ポリマーなども挙げられる[ref. 1.3.13~14]。一般に、超格子構造は多くの場合、層状構造の積層によって構成されており、その意味では二次元平面構造を基本単位としたものを積層化するのが普通である。しかし、一次元的電子系を有する機能性材料を用いて超格子設計を行なった場合、さらなる高次構造制御した超格子の作製が可能になると期待される。

1-3-1. 用いた有機材料

Bis(dimethylglyoximato)platinum(II) (以下 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$) をはじめとする d^8 金属のジオキシム錯体類の多くは、結晶中で中心金属が直線上に等価に配列した一次元構造をとっており、金属鎖による一次元的電子系を形成する。これまでに、こういった金属鎖をもつ有機金属錯体が極めて優れた三次非線形光学特性を示す事が報告されている[ref. 1.3.15~20]。ここでは金属鎖中の電子の一次元非局在化効果により優れた三次の非線形光学特性が発現していると考えられる。またそ

の光学特性は金属鎖中の金属間距離に依存しており、その特性については分光学的手法により研究がなされている[ref. 1.3.20~22]。このような材料における構造と光学特性との密接な関係は、中心金属の軌道の重なり度合いによるものである[ref. 1.3.22]。一般的にはマグナス塩の緑色や Bis(dimethylglyoximate)nickel(II) (以下 Ni(dmg)₂) の赤色として良く知られている。FIGURE 1.3.2 には d⁸ 金属錯体におけるバンド形成を模式的に示した[ref. 1.3.22]。先ほど例で示した結晶の色の変化は、d_{z²}-p_z のバンド間遷移によるものであり、(a)において示されているように金属間距離が減少するほどそのバンド幅は増加し、バンド間のエネルギー差も減少する。このような変化が三次の非線形光学特性に有利に働いていると考えられている。また(b)で示すように金属鎖を部分酸化させると、飛躍的に伝導性を増大させる事も可能となる。以上で示したような一次元的電子系をもつ材料において、分子カラムを膜面にたいして垂直に配向させる事ができれば、膜厚を制御する事により一次元的電子系の長さまたは組成を制御する事ができる。FIGURE 1.3.3 にはそのような超格子の設計指針について示した。(a)のタイプは一次元鎖中にヘテロ分子などを導入して、任意の組成を作り出すことで新規特性を引き出そうとするものである。一方で(b)のタイプは電子系内にギャップを導入して、一次元鎖長を制御しようと言うものである。つまり膜厚の変化により、一次元系から 0 次元系の量子閉じ込め効果を能動的に設計する事も可能になると期待される。以上のような将来像もふまえて、本研究においてはカラム型分子スタッキングを持つ有機材料において、エピタキシーを利用した配向制御による積層化を試みた。

1-3-2. エピタキシー

エピタキシーとは、ある結晶基板上に他種または同種の結晶が成長する際に基板結晶と成長する結晶との間に特定の結晶学的な軸方位関係が生じる現象の事

である。FIGURE 1.3.4 には結晶成長における一般的な場合を模式的に示した。(a)では個々の結晶の方位に特定の関係が存在しない (random orientation) のに対して、(b)では基板表面と成長した結晶との界面を形成している結晶学的な面は一定の面である (texture orientation)。一方(c)では接している面のみならず、基板面内における方位についてもある特定の関係が存在しており、このような現象がエピタキシーと呼ばれる[ref. 1.3.23]。このようなエピタキシーという現象を利用すれば、薄膜面内においても高い配向制御を行なう事が可能となる。これまでに金属や半導体といった無機材料のエピタキシーについては、その応用面の要請もあり、数多くの研究が行なわれ、その成長様式が明らかにされてきた[ref. 1.3.24~30]。一方、有機分子のエピタキシーについては最近多くの研究も進められてきているが[ref. 1.3.31]、その機構解明には未解決の部分も多い。例えば異種原子間でのエピタキシャル成長を決定する要因として両材料間の格子ミスフィットが考えられている[ref. 1.3.29~30]。しかし取り扱われている無機材料の多くが、異種原子間であっても結晶構造の対称性が同じか類似しているのに対して、有機材料の場合は対称性や単位胞の大きさは分子によって大きく異なっており、格子ミスフィットの定義自体が不明瞭であった。また分子には原子と異なり、分子形状や分子間力に異方性があるため、そのメカニズムは更に複雑となる。しかし近年になって有機エピタキシャル成長の研究が STM 研究の広がりとともに活発になり、重要な発見もなされてきた。それまで格子ミスフィットの定義が曖昧で各研究者による恣意的な側面があったのに対して、Hoshino らは STM によるグラファイト基板上における有機単分子膜の配向の精密測定を行ない、新たな整合様式である “point-on-line coincidence” を提唱した[ref. 1.3.32~35]。この point-on-line coincidence では二次元有機結晶(有機単分子膜)の格子点が基板格子線上にできるだけ一致するように格子点を移動し、二次元単位格子を少し歪ませる事で基板との整合性を持たせるというものである。そ

の結果として、二次元界面のエネルギーを安定化する成長モードである。この場合のエピタキシャル成長方位を決める指針となるパラメーターとして、ミスフィット m は次のように定義されている。

$$m=100 \times (d_{hk} - d_s) / d_s$$

ここで、 d_{hk} : 有機結晶の任意の二次元格子間隔、 d_s : 基板結晶表面の基本的ポテンシャル周期を決めている格子間隔である。この式は形式的に、これまでのミスフィットの式と同等であるが、そこに用いるべき格子間隔の意味付けを明確にした点で重要である。しかし、これらは単分子層形成時のエピタキシー現象を解釈するものであり、その後の成長までにはおよんでいない。point-on-line coincidence は有機エピタキシャル成長の一側面を明らかにしているが、エピタキシャル成長の全ての問題を解決しているわけではないので、今後もエピタキシャル成長の全体像をとらえるために更に多くの研究が必要とされている。特に本研究において対象とする一次元系有機分子においては、分子間相互作用に大きな異方性があると考えられ、それは分子面に垂直な方向、つまりカラム方向が特に大きいものと考えられる。そのような場合における解釈は非常に複雑であり、本研究において得られる知見は重要であると考えられる。

1-3-3. 選択的結晶成長

真空蒸着法は溶媒分子や気体分子などが不純物として混入しないという利点を持つうえ、エピタキシー現象を利用することにより、他の方法に比べより結晶性に優れたものを得るのに有利であると考えられる。しかし原子の蒸着とは異なって分子の蒸着では分子自身の異方性や凝集力の異方性、高い蒸気圧などに起因する系の複雑さにより、有機物においては一様な薄膜の作成が困難であり、超格子構造の構築もまた困難であるということが1つの問題点として残っている。固体基板上に薄膜を形成させる場合、その薄膜の形態や結晶構造は基板表

面と薄膜材料の組み合わせ、作製条件に大きく依存する。歴史的には金属などのエピタキシャル成長において界面エネルギーと積層膜内での内部エネルギーの兼ね合いによる形態変化として、以下の三様式の分類 (FIGURE 1.3.5) がなされてきた。第一は形成初期から三次元的な成長が起こる場合で、Volmer-Weber の成長様式(FIGURE 1.3.5a)と呼ばれる[ref. 1.3.25]。この様式においては三次元島状結晶が成長し、成長にともない互いに接触、融合して連続なエピタキシャル膜となる。したがってこの様式において、形成初期における配向制御は均質な連続膜作製に対し非常に重要である。第二は形成が二次元的に起こる場合で、Frank-van der Merwe の成長様式 (FIGURE 1.3.5b) と呼ばれる[ref. 1.3.26~27]。これは一様な薄膜の作製には非常に有利であると考えられるが、この様式を示す有機材料はほとんど知られていない。最後に第三の様式としては、以上の二様式の折衷的な様式で形成初期に二次元的な相が形成され、それ以降は三次元的な相が形成される場合で、Stranski-Krastanov 成長様式 (FIGURE 1.3.5c) と呼ばれる[ref. 1.3.28]。この様式は半導体表面上の金属原子の吸着などにおいて確認されていて、有機物においても少数の例がある[ref. 1.3.36]。Frank-van der Merwe 型や Stranski-Krastanov 型においてエピタキシャル界面での整合性が重要であることは勿論である。有機材料においては多くの場合、これまでの透過型電子顕微鏡(TEM)による観察からは、これら成長の三様式のうち Volmer-Weber の成長様式をとると考えられているため、数 nm 単位の厚さでの一様な膜を得ることは困難であると考えられてきた。しかし、ごく最近では走査トンネル電子顕微鏡(STM)による測定から Stranski-Krastanov 型の成長の存在も知られるようになってきた。その方面での今後の研究が待たれるが、一般には数 nm の厚さの膜を得ようとした場合結晶は島状となり、これにさらに積層した場合(FIGURE 1.3.6)均質な積層形態をとることは困難である。つまり多層薄膜において積層状態が不均質であると均一な特性をもった膜とはなり得ず、各部分により性質が

異なった膜となる[ref. 1.2.17]。成膜条件の検討による一様な薄膜の作製の試みもあるが、本研究においては別の解決法の一つとして、異種有機材料間での選択的重畳結晶成長 (selective on-top growth) という概念を考えた。以下にその様式について説明する。島状成長膜上における第2層成長の成長様式を FIGURE 1.3.7 に示した。選択的重畳結晶成長は(c)において示しているように、下地結晶上にのみ異種分子が積層する結晶成長様式である。この現象を利用すれば、ある領域に制限されるが超格子形成の可能性があることになる(FIGURE 1.3.6c)。有機材料の選択的結晶成長については、わずかな例として有機 / 無機界面については最近報告がなされているが[ref. 1.3.37~38]、有機 / 有機界面における選択的かつエピタキシャル的結晶成長についての研究は全くなされてきていない。ここで FIGURE 1.3.7 の(a)と(b)についてであるが、(a)は第二層結晶の成長サイトにまったく選択性が見られないランダム結晶成長、(b)は第一層結晶のサイドで第二層結晶が選択的に成長する選択的サイド結晶成長である。機能性材料を多層化した場合の成長モードの研究がほとんどなされていないのは、有機分子の多様性により組織的な研究が困難である点と、実際応用への研究要求がこれまでは希薄であったためであり、いまだ未知の部分が多い。本研究では一次元的電子系有機材料によるこれらの成長モード、特に選択的重畳結晶成長について電子顕微鏡学的に構造解析を行ない、その機構解明を目的に研究を行なった。

1-3-4. 有機多層薄膜の構造評価

有機分子の高次構造の制御においてこれまで述べてきたように、薄膜作製時の下地との相互作用は非常に重要な点である。しかしこの相互作用は複雑であり、先に述べた point-on-line coincidence は重要な因子であるが、その全貌を明らかにするには至っていない。薄膜の構造と下地との配向関係および積層形態を実験的に明らかにすることで、相互作用を推論し、有機薄膜形成の基礎的知見を

拡張する必要がある。そのためには超薄膜状態・単分子層・界面などの構造を精密に調べる手法の開発も同時に重要となる。有機多層薄膜の構造評価法については、これまでに様々な研究がなされている。構造を直接調べる手法としては反射高速電子線回折法[ref. 1.2.14,18]、全反射・微小角入射 X 線法[ref. 1.2.16]、高分解能電子顕微鏡法[ref. 1.2.9, 1.3.39~43]なども用いられている。直接に構造を調べるだけでなく、界面や表面の電子状態や化学組成・原子振動状態を、オージェ電子分光、二次イオン質量分析、紫外線電子分光、X 線光電子分光、電子エネルギー損失分光(EELS)、赤外やラマン分光法などにより調べることで構造に関する知見を得ることも試みられている。しかしこれらの手法はそれぞれに一長一短があり、1 つの手法をとった場合は、ある状態の一面のみを捕らえているのだということを覚えておかななくてはならない。つまりそれらを相補的に使い、ある状態を多角的に解析することが誤りの少ない解釈には必要である。本研究ではそのような認識のもとに顕微鏡学的複合手法により、有機薄膜の解析を行った。

2. 実験

2-1. 試料の合成

本研究における一次元的電子系を有する有機薄膜および二層薄膜作製には、それぞれが機能性有機材料[ref. 1.3.15~20, 2.1.1~10]として期待される平面型 d^8 -金属錯体およびベンゾキノン誘導体を用いた。それぞれの分子構造は FIGURE 2.1.1 に示した。これらのバルクにおける結晶構造は既に報告[ref. 2.1.11~17]されており、FIGURE 2.1.2 ~ 8 にその構造を示した。用いた蒸着用試料のうち、 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ および DTHPBQ は合成し、精製したものを用いた。 $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ は鎌田俊英博士(物質研)より、DTHXBQ は松岡賢教授(京都女子大学)より、 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ は城谷一民教授(室蘭工業大学)よりご提供いただいた精製試料をそのまま蒸着用試料として用いた。 $\text{Ni}(\text{salene})$ は市販のもの (Aldrich 社製) を特に精製など行わずそのまま用いた。

(a) $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の合成

合成法は以前の報告に倣っておこなった[ref. 2.1.11]。テトラクロロ白金酸(II)カリウム (和光純薬社製, 4.11g) を水 (50 ml) に溶解した。ここにエタノール (150 ml) に溶解したジメチルグリオキシム (東京化成社製, 2.50 g) を加え、10 時間加熱還流した。生じた沈殿を濾別、洗浄 (熱湯、エタノール) し、 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の粗結晶 (4.21 g) を得た。得られた結晶は N, N'-ジメチルホルムアミドからの再結晶により精製した。元素分析値は 0.2% 以内で理論値に一致したのでそれを蒸着用試料とした。

(b) $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ の合成

Pt(dmg)₂ と同様に、合成法は以前の報告に倣っておこなった[ref. 2.1.12]。塩化ニッケル(II) (和光純薬社製, 1.65g)を水 (10 ml) に溶解した。ここにエタノール (100 ml) に溶解したジメチルグリオキシム (東京化成社製, 1.69 g) を加えた。この溶液に 0.5N アンモニア水を少しずつ加え、新たに沈殿が析出しなくなるまで加えた。生じた沈殿を濾別、洗浄 (熱湯、エタノール) し、Ni(dmg)₂ の粗結晶(1.92 g)を得た。得られた結晶は N, N'-ジメチルホルムアミドからの再結晶により精製し、蒸着用試料とした。

(c) DTHPBQ の合成

合成法は以前の報告に倣っておこなった[ref. 2.1.16]。エタノール(500 ml)に溶解したクロラニル (1.967 g)に炭酸ナトリウム (7.84 g)を加え溶解させた。この溶液に 1,3-プロパンジチオール (2.056 g)を加えアルゴン雰囲気下で一晩還流をおこなった。反応系から溶媒であるエタノールを溜去し、その残渣からジクロロメタンでソクスレー抽出を行なった。抽出液からジクロロメタンを溜去し粗生成物(2.27 g)を得た。得られた粗生成物はクロロホルムからの再結晶により精製し、それを蒸着試料として用いた。

2-2. 真空蒸着法による薄膜の作製

(a) 単層薄膜の作製

薄膜作成における基板としては、互いに劈開しやすいもの、格子定数の異なるもの、数種のものが入手可能なもの、水面剥離の容易なもの、単結晶が得られるものという理由から、4 種類のアルカリハライド (KCl, KBr, KI, NaCl) 単結晶を用いた。基板結晶の(001)面を大気中で劈開し、直ちに蒸着装置内 (FIGURE 2.2.1) に移し、 1×10^{-4} Pa 以下の真空中で約 1 時間 400 °C に加熱して基板表面に

吸着したガスを除去した。基板温度は熱板に取り付けた熱電対によってモニターした。その後真空を保ったまま、基板を室温から 70 °C までの希望の温度に冷却した。基板が設定した温度で安定してから 1 時間後、約 5×10^{-5} Pa の真空中で、石英るつぼに入った有機材料を抵抗線加熱し、蒸発量が定常状態になった時点で、任意の膜厚になるよう一定時間シャッターを開いてアルカリハライド単結晶上に蒸着した。蒸着膜厚(約 0.5~10 nm)および蒸着速度(約 1 nm / min)は水晶振動子膜厚計によりモニターした。

(b) 二層薄膜の作製

単層薄膜作製時と同様にしてアルカリハライド単結晶の(001)面に第一層有機材料を蒸着した後シャッターを閉め、真空を保ったまま約 20 分間放置した。第一層有機材料の石英るつぼが十分冷えて膜厚計に変化が起こらなくなったことを確認し、第二層目の有機材料を上記基板上に蒸着した。有機層間の結晶成長が TEM や原子間力顕微鏡(AFM)の観察での確認が容易に行なえるよう、蒸着量は第一層有機物に対して第二層有機物を平均膜厚でおよそ 10 分の 3 程度とした。

2-3. 原子間力顕微鏡による形態観察

単層薄膜および二層薄膜の形態観察は、真空チャンバーから大気中に取り出した後直ちに AFM により大気中にて行った。AFM については、Digital Instruments 社製の Nano Scope IIIa を用い、タッピング・モードにより測定した。タッピング・モード AFM とは、先端に探針をつけた AFM 用カンチレバーをピエゾ加振器を用いて共振周波数近傍(約 300kHz)で加振させ、サンプル表面上を断続的に軽くふれながら走査し(FIGURE 2.3.1)、その振幅が一定になるように試料台の

高さ方向の圧電素子にフィードバックをかける手法である。そしてその変化が表面形状を表す像として形成される。タッピング・モードにおいて探針はサンプル表面に断続的に垂直方向から接触するだけであるので、水平方向に働く力（摩擦力）が生じない。このため通常の接触（コンタクト）モード測定に比べると摩擦によるカンチレバーの変位がトポグラフィック像に混入しない特徴がある。また基板との吸着力の弱い試料を傷つけたり、はがしたりすることがなく観察することができる特色もある。つまり有機二層薄膜のような柔軟なサンプルでの形態観察には非常に有利であるので、本研究ではタッピングモードによる測定をおこなった。

2-4. 紫外-可視吸収スペクトルの測定

作製した薄膜の紫外-可視吸収スペクトル（以下 UV-Vis スペクトルと省略）はアルカリハライド基板上にのせた状態で、基板平面に対し垂直もしくは傾斜入射（約 45° ）し測定した。測定装置には島津社製の UV2200 を用い、測定波長範囲 188~900 nm でおこなった。また近赤外領域を含む範囲における吸収スペクトル（以下 UV-Vis-NIR スペクトルと省略）も同様に測定した。装置は日立製作所製の U-4000S を用い、200~2000 nm の範囲で行なった。

2-5. 透過型電子顕微鏡による観察

(a) 電子顕微鏡用試料の作製

二層膜および単層膜を作製した蒸着装置とは別の蒸着装置に試料を移し、有機膜の上から非晶質カーボンを真空蒸着し、膜を補強した。これを水面に浮かせてアルカリハライド結晶を溶かし去り、常法に従って、金とカーボンでコート

されたマイクログリッド上にすくいとり電子顕微鏡用試料とした。

(b) 透過型電子顕微鏡による観察

透過型電子顕微鏡を用い、作製した試料の制限視野電子線回折 (SAED)、高分解能電子線回折 (HRED)、高分解能電子顕微鏡像を含む電子顕微鏡像により作製した薄膜の構造解析を行った (FIGURE 2.5.1)。測定装置には、日本電子社製の JEM-2000FX、JEM-200CX (いずれも加速電圧 200 kV) を用いた。SAED は微小領域 (直径 0.5~10 $\mu\text{m}\phi$ 程度)からの電子線回折を与えてくれるので、局所的な有機単層膜および二層膜の結晶学的な情報を導き出せる。電子顕微鏡像は AFM 像に対応した形態を知ることができると同時に、高分解能像では二層膜に垂直に電子線が透過した投影像として、両分子の空間的配置を直接観察することが可能である。試料を投影レンズ下部に置く HRED においては試料からの回折電子波が磁界レンズ系を通過しないため像の回転が起らず、薄膜試料端を試料基板のある結晶学的方位、例えば[100]方向と一致させたサンプルを作っておけば、薄膜結晶と基板結晶との方位関係を回折像から直接決定することが出来る。

また作製した一部の二層膜については、高速電子エネルギー損失スペクトル法 (EELS)により窒素と硫黄の元素マッピングを行い、その積層形態を観察した (FIGURE 2.5.2)。電子線が試料を通過すると一部の電子は試料内で非弾性的に散乱され、エネルギーを失う。このようなエネルギーの損失は、例えば試料中の原子の内殻電子の励起に伴うものであり、その値は原子により特有なものである。EELS はこのような非弾性的に試料と相互作用をし通過した電子を磁場プリズムにより分光し、解析することにより、その試料における原子種の同定、定量、結合状態における情報抽出を行う手法である。また、FIGURE 2.5.2a に示すような電子損失エネルギーのスペクトルを与えるのみでなく、電子顕微鏡

との組み合わせにより、ある特定のエネルギー領域の電子のみで像形成をおこなうことにより、試料中の特定の元素の存在位置を明確にすること(元素マッピング)が可能である。本研究において、元素マッピングを行った各元素は二層薄膜材料の各分子にそれぞれ固有の元素であり、その空間分布は両分子の分布に直接対応する。従って、これらの分布を可視化することは本研究の場合には特に有用な情報を与えてくれる。エネルギーフィルター像(元素マッピング)には 3-windows 法により、FIGURE 2.5.2b に示すように吸収端前の A、B の領域にエネルギーウィンドーをいれ測定した画像から background を決め、目的とする吸収端の C のウィンドーから得た画像の background の補正をおこなった。測定装置は、Gatan Imaging Filter (Gatan 社製) を装備した日本電子社製の JEM-ARM1000 (加速電圧 1MV) を用いた(FIGURE 2.5.3)。

(c) 高分解能電子顕微鏡像の解釈

多くの回折波によって結像された多波合成像は結晶内の原子や分子の配列を反映した複雑なものになる[ref 2.5.1~2]。像の分解能は主に対物レンズの球面収差 C_s と電子線の波長 λ で決められる。という角度で対物レンズを通った回折波は下記の式で与えられる位相のズレを生じる。

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot f/2 \cdot [\lambda^2 - (C_s/4) \lambda^4]$$

f は対物レンズの焦点ズレ(デフォーカス)を示している。各回折波は λ によってそれぞれ異なった位相変化を生じる。位相変化の効果により生じる像コントラストを位相コントラストという。位相コントラストはデフォーカス量により著しく変化する。よって微細な構造を議論する場合には実験により得られた像とモデルにおいてシミュレートした像との比較検討が必要になる。

本研究では高分解能像のシミュレーションを行なうにあたっては、Total Resolution 社製 MacTempas PPC Version1.6.8 というパッケージを用いた。このプ

ログラムは電子顕微鏡固有のパラメータ（球面収差 C_s 、加速電圧、色収差 C_c ）および結晶中の原子座標を組み込み、マルチスライス法による dynamical な電子顕微鏡像を計算するものである。マルチスライス法とは試料をビームに対して垂直な多数のスライスに分割して、それぞれのスライスについて多波像計算を行なうものである[ref. 2.5.3]。

2-6. X 線回折計による測定

透過型電子顕微鏡による観察は、膜面に対して垂直方向からの投影を基本としている。薄膜の面内方向における周期を測定するのに、透過型電子顕微鏡を用いた電子線回折法は非常に有効であるが、膜面の法線方向における周期の測定には非常に困難を伴う。装置には傾斜機構は装備されているが、傾斜角には限度がある。そこで本研究では薄膜の構造解析を行なうにあたり、膜面に垂直な周期を求めるには X 線回折計による測定を行なった。測定装置には理学電機社製 RAD-IIB を用いた。薄膜測定試料は、補強のためアモルファスカーボンを蒸着した後、水面剥離する。剥離した膜はガラス製試料台にすくいそれを測定用試料とした。

2-7. 熱処理による相転移

Pt(bqd)_2 は NaCl 基板上に蒸着した時、バルクとは異なる結晶多形を生じ、更に作製した薄膜を 170 で熱処理するとバルク結晶と同じ構造に相転移する事が報告[ref. 2.7.1]されている。本研究においても同様に作製した Pt(bqd)_2 薄膜について熱処理を行ない、その相転移について更に詳細な検討を行なった。加熱処理は、大気中電気炉を用いて 170 で 30 分間加熱という条件で行なった。また

試料は蒸着後基板についた状態、または更にアモルファスカーボン蒸着により、コーティングした状態で熱処理をした。

3. 結果と考察

3-1. 単層薄膜の形態、構造と特性

いくつかのアルカリハライド単結晶基板上に作製した単層膜の構造、形態、エピタキシャル成長の方位などについて調べた。それぞれの詳細を以下に述べる。

3-1-1. $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 薄膜

真空蒸着時において、アルカリハライド基板の温度が 80 °C 以上では $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ は基板に付着せず再蒸発してしまう。基板温度 70 °C で KCl、KBr、NaCl 基板上に作製した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 薄膜内での結晶配向性について既に報告されているが[ref. 2.1.2, 3.1.1]、その結果では KCl、KBr 基板上では分子が積層して形成される分子カラムの軸が基板面に対して垂直に、NaCl 基板上ではその分子カラム軸が基板面に対して平行に配向した膜を形成する。70 °C で各基板上に作製した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 薄膜の膜面に垂直に電子線を入射して得られた回折パターンを FIGURE 3.1.1 に示した。各回折像は、いずれの膜もバルク結晶と同じ構造を持つ事を示しているが、基板種により結晶配向（一次元カラム軸方向）を制御できている。その後おこなった室温および 50 °C 基板上への蒸着条件での結果では、 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 薄膜の配向は KCl、KBr については以前の報告と同様であったが（FIGURE 3.1.2a,b）、NaCl についてはカラム軸が基板に対し平行なもの（002 反射が見られる）に混じり、垂直なものも得られた（FIGURE 3.1.2c）。また今回新たに用いた KI 基板上においては、KCl、KBr 基板と同様にカラム軸は基板面に垂直に配向することが明らかとなった（FIGURE 3.1.2d）。ただ配向方位は後述するようにそれぞれの基板によって異なっていた。FIGURE 3.1.3 には KCl 基板上に作製した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の高分解能電子顕微鏡像を示した。電子線は膜面に対して垂直に入射している。

上記電子線回折像の解析結果と既知の X 線構造解析の結果から、この像は結晶の c 軸方向に沿った投影図と考えられ、像の各点は分子カラムのカラム軸に沿った投影像と見る事ができる。結晶外形は不定形の島状成長しているが、各結晶内ではこの高分解能像のように分子カラムが規則的に配列している様子が見られる。以上のことから求められた室温 ~ 70 の基板アルカリハライド結晶と $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶との結晶学的な配向関係をまとめると以下のようであった。

	面内配向	基板表面(001)と平行な面
KCl	$(110)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (110)_{\text{KCl}}$	$(001)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	$(110)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (110)_{\text{KBr}}$	$(001)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	$(110)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (110)_{\text{NaCl}}$	$(001)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (001)_{\text{NaCl}}$
	$(001)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (110)_{\text{NaCl}}$	$(110)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (001)_{\text{NaCl}}$
KI	$(310)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (110)_{\text{KI}}$	$(001)_{\text{Pt}(\text{dmg})_2} // (001)_{\text{KI}}$

この表では、例えば KCl 基板の場合、薄膜面内において $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶の(110)面は基板 KCl の(110)面に平行に配向しており、また界面で $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶の(001)面と基板 KCl の(001)面は接してエピタキシャル成長していることを示している。また、HRED パターンにおいて例えば KCl 基板の場合(Figure 3.1.2a)、4 方位のパターンが重なったものとなっているが、これは基板の 4 回対称性によるものでエピタキシャル関係としては全て等価である。これらの結果は point-on-line coincidence の解釈による予測に良く一致する。Figure 3.1.4 にはその模式図を示した。ここでは実験で求められた配向をもとに、基板格子と $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二次元単位格子 (ab 面) を重ね合わせている。KBr、KCl、KI (Figure 3.1.4a,b,d)にお

いて $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 格子点は基板の 110 格子線上、また NaCl (FIGURE 3.1.4c)においては基板の 100 格子線上近くにのっている。これらの配向関係では両結晶間のミスフィットが小さいという事であり、界面付近における数分子層ではこの二次元格子がわずかに歪み、point-on-line coincidence をとっているものと推測される。しかし、 NaCl 基板上においてはこのような整合性の高い配向の他に、カラム軸が基板面に対して平行になった配向が多く存在していた。この配向においては整合性は低く、別の理由があるものと考えられるため、界面における 1 つのモデルを推測し、考察を行なった。 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 格子は NaCl 基板格子に対して commensurate 整合に近い値を持っているので(ミスフィット=-0.59%)、FIGURE 3.1.5 に示すような基板表面との関係が考えられる。FIGURE 3.1.5a に見られるように KCl や KBr 上においては白金原子が基板の Cl^- 上にのるような整合性が考えられ、これは静電的な相互作用から見ても、各分子の吸着方位が安定な構造と考えられる。それに対して NaCl 上におけるモデルでは、白金原子の半数は Na^+ 上にのってしまう(FIGURE 3.1.5b)。これにより NaCl 基板上における成長では、格子整合性が落ちるにも関わらず、カラム軸を基板に平行に成長する場合(ミスフィット=-1.87%)が見られるようになったと考えられる。FIGURE 3.1.6 には分子カラムの配向と基板への分子吸着の関係をモデル図として示した。カラム軸が基板面に垂直に配向する場合 (FIGURE 3.1.6a)、界面の分子の中心金属は基板面に接触しており、その相互作用は大きいと見られる。一方カラム軸が基板面に平行になる場合 (FIGURE 3.1.6b)、分子面は基板面に対して垂直に立つため、基板と白金原子の距離が大きくなり相互作用は減少すると考えられる。その結果、カラム軸を基板に平行にした成長が有利になったものと考えられる。この事は特異的な分子と基板の相互作用が起こる場合には、エピタキシャル成長様式が point-on-line coincidence で予想されるほど単純でない事を示している。ただし電子顕微鏡法からだけでは界面での構造形成初期の単分子層の

配向性の詳細は不明であるので、実際アルカリハライドとの界面付近における構造をなんらかの手段により解析する事が課題である。

以上に見られた配向の違いは UV-Vis スペクトルに見られるスペクトルの違いにも対応している(FIGURE 3.1.7)。基板に対して垂直に光を入射した場合に、NaCl 基板上の薄膜のみにおいて現れる 690 nm 付近の吸収は金属鎖における $5d_{z^2}$ - $6p_z$ 遷移に帰属される[ref. 1.3.22]。この d-p 遷移の遷移モーメントは金属鎖に平行であり、金属鎖が基板に垂直に配向した膜に対して膜面に垂直に光を入射しても、つまりカラム軸方向に平行に光を入射しても、d-p 遷移による吸収は現れず、傾斜入射した場合に d-p 遷移による吸収が確認される(FIGURE 3.1.8)。このような $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶の二色比は、視認できるほど大きいものである。一方、薄膜の AFM イメージ(FIGURE 3.1.9)からは、NaCl 以外の基板上的 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶はテーブル状の形態を示し、平板結晶に成長していることが明らかとなった。このような形状の結晶は二層膜や多層膜を形成する際の第一層有機基板として利用できる良好な表面を有していると考えられる。一方、NaCl 基板上では、カラム(c 軸方向)が垂直配向したと思われる平板結晶と、平行配向したと思われる針状結晶の 2 種類のモルフォロジーが観察された(FIGURE 3.1.10)。よって、NaCl 基板上で作製した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶は平滑な結晶面が得られず、二層膜や多層膜を形成する際の第一層有機基板としては適さないと考えられる。

また、量子井戸構造への応用をふまえ、 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の蒸着量の減少による結晶形態の推移を観察し、得られた平板結晶の厚みを減少させる事が可能であるか検討を行なった。FIGURE 3.1.11 には、KCl 基板上に蒸着量を変化させて作製した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 薄膜の AFM 像とその断面図を示した。この AFM 観察の結果、蒸着量を減らしても、それに比例して膜厚が減少するわけではなく、むしろ平板結晶の広さが減少していく事がわかった。従って、ある程度以下の膜厚で板状結晶を形成することはできなかった。このことは、結晶成長の初期においてカラム

軸方向に優先的に結晶成長が起こり、カラム長(従って結晶厚)が大きくなると基板に飛来する分子の結晶上面への供給が減り、結晶厚の増加割合は減る事になる。むしろその後カラム軸に垂直方向の成長(層内の成長)が進行することを意味していると考えられる(FIGURE 3.1.12)。本研究で見られるような真空蒸着法による島状結晶成長において、どのようにして分子が結晶成長のために供給されていくかについては、まだ明確になっていない。島状結晶上に飛来する分子のみが結晶厚方向への成長に寄与するのか、または基板上に飛来する分子も拡散により結晶厚さ方向への成長に寄与するのかについては議論のあるところである。また、基板に飛来した分子が寄与するにしても、基板と結晶界面にもぐり込んで(霜柱成長のように)結晶を押し上げて成長するのか、結晶側面を拡散して結晶上面で成長するのかについて明確な結論は得られていなかった。本研究の結果からは、基板上に飛来した分子も結晶の厚さ方向への成長に寄与していて、また、結晶側面を経由して結晶上面へ拡散した分子が結晶厚方向への成長に寄与していると言える。これは強い相互作用による一次元的カラム構造を持つ場合の特徴の一つであると推論される。

3-1-2. Ni(dmg)₂ 薄膜

続いて、結晶構造も分子サイズもほぼ Pt(dmg)₂ と等価である Ni(dmg)₂ について薄膜を作製した。FIGURE 3.1.13 には、室温で作成した Ni(dmg)₂ 薄膜の高分解能電子線回折パターンを示した。回折パターンから配向を解析した結果、KI 基板を除く他の基板上では Pt(dmg)₂ 薄膜とほぼ同様の結果が得られた。薄膜の結晶構造は既知のバルク構造と同一であり、分子カラム軸方向は Pt(dmg)₂ と同じ *c* 軸方向である。

室温で作成した Ni(dmg)₂ 薄膜の基板アルカリハライド結晶との結晶学的な配向関係をまとめると以下のものであった

	面内配向	基板表面(001)と 平行な面
KCl	$(110)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (110)_{\text{KCl}}$	$(001)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	$(110)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (110)_{\text{KBr}}$	$(001)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	$(110)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (110)_{\text{NaCl}}$	$(001)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (001)_{\text{NaCl}}$
	$(001)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (110)_{\text{NaCl}}$	$(110)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (001)_{\text{NaCl}}$
KI	$(130)_{\text{Ni(dmg)}_2} // (110)_{\text{KI}}$	$(001)_{\text{Pt(dmg)}_2} // (001)_{\text{KI}}$

KI 基板上における配向が、ほぼ結晶構造が類似している Pt(dmg)_2 と異なっていた理由は不明であるが、KI 基板表面が空気中の湿気で容易にエッチングされ、非常に荒れた表面となり、一定して平滑な表面が得られなかったためとも考えられる。これまでに多くの研究においても、KI 基板上では不明瞭な成長や定量的なエピタキシャル成長が見られないなどの問題点が指摘されている。真空中劈開法などによる基板作製とその上での結晶成長の研究が必要であろう。FIGURE 3.1.14 と 15 に示した AFM イメージから、 Pt(dmg)_2 の場合と同様に NaCl 以外の基板上に作製した Ni(dmg)_2 薄膜は、カラム軸を基板に垂直に成長した、テーブル状結晶を形成することが明らかとなった。基板に垂直に入射した UV-Vis スペクトルには NaCl 基板上の場合のみニッケル金属鎖の $3d_{z^2}-4p_z$ 遷移による吸収が 540nm あたり現れており(FIGURE 3.1.16)、スペクトルの違いは Pt(dmg)_2 と同様にカラムの配向性の違いに対応している。このような $d_{z^2}-p_z$ バンド間遷移に基づく吸収位置は、金属の種類、金属鎖内における隣接金属間距離に大きく依存しており、量子化学計算の結果とこれらの実験的データが一致する事が Ohashi らにより報告されている[ref. 1.3.21]。

3-1-3. Pt(dpg)₂ 薄膜

Pt(dpg)₂ を石英基板上にある蒸着速度で真空蒸着した時、バルク結晶とは異なる結晶構造をもった多形が生じ、それが高い非線形光学特性を示すことが鎌田らによって報告されている[ref. 1.3.20]。この報告においてバルク結晶における結晶構造を red-phase (FIGURE 2.1.4)、低速蒸着により作られる薄膜内においてのみ存在が確認されている構造多形を green-phase と呼んでおり、本研究においてもこれに倣って呼ぶこととする。また green-phase の結晶構造については、その後、鎌田らとの共同研究により解析を行ない、FIGURE 3.1.17 に示す構造が明かとなった[ref. 3.1.2]。red-phase、green-phase いずれにおいても同様に一次元金属鎖(いずれも *c* 軸方向)を形成するが、green-phase ではカラム内における分子パッキングがより密になっていて、金属間距離が小さくなる。そのため green-phase での d-p 遷移による吸収は red-phase の吸収に比べレッドシフトすると結論されている[ref. 1.3.20]。red-phase では 550nm、green-phase では 740nm 付近に UV-Vis スペクトルの吸収ピークが見られる。また red-phase の三次の非線形光学定数 $\chi^{(3)} \approx 0.2 \times 10^{-11} \text{esu}$ であるのに対して、green-phase では $\chi^{(3)} \approx 3 \times 10^{-11} \text{esu}$ とより高い非線形感受率が得られた。本研究では 4 種類のアルカリハライド単結晶上における green-phase (正方晶; $a=2.0\text{nm}$, $c=0.66\text{nm}$) および red-phase (斜方晶; $a=2.273\text{nm}$, $b=1.54\text{nm}$, $c=0.699\text{nm}$) の配向の解析を主に行なっており、以下に述べる。

室温基板への蒸着した場合の配向の結果を以下簡単にまとめた。

- ・ red-phase 結晶の配向

	面内配向	基板表面(001)と 平行な面
KCl	$(001)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (100)_{\text{KCl}}$	$(110)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (001)_{\text{KCl}}$
	$(001)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (110)_{\text{KCl}}$	$(110)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	$(001)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (100)_{\text{KBr}}$	$(110)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (001)_{\text{KBr}}$
	$(001)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (110)_{\text{KBr}}$	$(110)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	random	不明
KI	$(001)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (100)_{\text{KI}}$	$(110)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (001)_{\text{KI}}$

・ green-phase 結晶の配向

	面内配向	基板表面(001)と 平行な面
KCl	random	不明
KBr	$(001)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (100)_{\text{KBr}}$	$(110)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (001)_{\text{KBr}}$
	$(001)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (110)_{\text{KBr}}$	$(110)_{\text{Pt(dpg)}_2} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	random	不明
KI	random	不明

基板温度が高くなるに従い、green-phase は現れにくくなり、110 基板上では red-phase のみが得られた。しかし、70 で蒸着した場合には、中間的な速度 (5nm/min) で蒸着すると、両相がある程度混在した薄膜が得られた。その高分解能電子線回折パターンを FIGURE 3.1.18 に示した。ただし、KI 基板上においては、同条件の蒸着においても green-phase は形成されず、分子カラムが基板面に対して垂直に配向した red-phase のみが形成されていることが確認された

(FIGURE 3.1.18d)。それ以外の基板上で作製した膜については、red-phase と green-phase が混在し、それぞれの分子カラムは基板に平行で室温基板上と同一配向であった。KI 基板上の red-phase の高分解能電子顕微鏡像を FIGURE 3.1.19 に示すが、粒界が右上に見られる。左下と右上の結晶は基板の対称性により独立に成長した結晶粒と考えられ、粒界において“V”で示したような位置に vacancy が見られる。有機物結晶の粒界の詳細を観察することができた一例である。このように、70 の KI 基板上に作製した膜はドメイン内においてカラムが良く配列していることが確認されたが、AFM によりその表面を観察した結果(FIGURE 3.1.20)、表面には非常に大きな凹凸が確認された。このような凹凸が現れる原因については 3-2-5 節で考察するが、このような大きな凹凸をもった表面では二層膜や多層膜を形成する際の第一層有機基板としては適さないと考えられる。

またカラム軸が基板面に対して平行に配向する、KCl や KBr 基板上における膜の場合表面は平らではなく、AFM イメージ(FIGURE 3.1.21 と 22)に見られるように針状形態でありヘテロ積層膜の基板としてはあまり適した表面を形成しないと判断した。更にそのような薄膜において Pt(dpg)_2 の蒸着量が増えてくると膜面に対して垂直に突出したドメインが増え、不均一な薄膜が形成されてしまうことが AFM イメージから観察された(FIGURE 3.1.22)。これを高分解能電子顕微鏡像により観察した結果、その突起状ドメインは分子カラムが基板面に対して垂直に配向した部分であることが確認された(FIGURE 3.1.23)。このカラムが基板に垂直に配向したドメインは蒸着量が少ない時にはあまり見られず、また他の結晶粒に取り囲まれた隙間において成長していることから、基板との整合性・相互作用によるものでなく、既に成長している結晶粒と結晶粒の隙間(グレイン間ピット)において吸着安定化・整合性がとられ、成長していると推測される(FIGURE 3.1.24)。つまり Pt(dpg)_2 結晶はカラム軸方向の成長速度が著しく、

既に成長している結晶粒の側面に対してカラム単位で吸着安定化が大きくなるため、カラム軸が側面に対して平行(基板面に対して垂直)に配向すると考えられる(FIGURE 3.1.24c)。これまでの研究で薄膜形成過程を考える場合には、薄膜自身の形態による配向への影響というものは考えられてきていない。しかし今回えられた結果から、膜形成過程における形態変化は配向に少なからず影響を及ぼし、完全に一様な膜の作製を試みる場合には非常に重要になると考えられる。

3-1-4. $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜

NaCl 基板上に真空蒸着法を用いて作成した $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜は、バルク結晶とは異なる構造をもつことがこれまでに城谷らによって報告されている[ref. 2.7.1]。彼らは新たな構造をもつ薄膜を“unusual film”と表現しているが、ここではこの結晶構造を β 型と呼ぶこととする。また X 線回折により膜面に垂直方向の周期まで求められてはいるものの、その構造解析はまだなされておらず、本研究では構造解析を含めて $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜の作製・評価を行なった。室温に保たれた各種アルカリハライド単結晶基板上に作製した $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜の高分解能電子線回折パターンを FIGURE 3.1.25 に示した。これらの回折パターンからわかるように NaCl 基板のみならず KCl 、 KBr 基板上においてもバルク結晶とは異なる β 型構造が確認された(FIGURE 3.1.25a, b, c)。この電子線回折パターンから得られる二次元単位格子は $a=2.57\text{nm}$ 、 $c=0.369\text{nm}$ であった。このような格子定数をもつ β 型構造に対し、バルク結晶として既に報告されている構造を α 型と呼ぶこととする。また KI 基板上(FIGURE 3.1.25d)においてはこの α 型とともに、更に新たな多形構造が発見され、これを γ 型と呼ぶこととした。 γ 型の二次元単位格子として、 $a=b=1.42\text{nm}$ が得られた。

β 型の構造解析を行なうために、 NaCl 上に作成した膜厚約 30nm の薄膜につい

て X 線回折により膜面に垂直な方向の周期を求めた。FIGURE 3.1.26 に示すように膜面に垂直な方向の基本周期は 0.66nm が得られた。この値を β 型結晶の b 軸の単位長とし、電子線回折の結果と合わせて、 β 型結晶の単位格子として斜方晶、 $a=2.57\text{nm}$ 、 $b=0.660\text{nm}$ 、 $c=0.369\text{nm}$ と決定された。ユニット内の分子のパッキングを以下に示すような高分解能電子顕微鏡像(FIGURE 3.1.27)に基づいて決定する。FIGURE 3.1.27 は NaCl 基板上に作製した $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の高分解能電子顕微鏡像を示す。 β 型 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 結晶は電子線に弱く電子顕微鏡撮影を高倍率で行なう事ができず、FIGURE 3.1.27a に示すように不明瞭な像を得たのみであったが、その高速フーリエ変換パターンは FIGURE 3.1.27b に示すようにほぼ 0.2nm に相当する分解能で多くの情報を有していることを示していた。そこでその像に対して画像処理を行なった。画像の高速フーリエ変換を行ない、画像の周期構造に対応するフーリエ成分のみを用いて逆フーリエ変換により画像を得るフィルタリング処理を施した。その結果元画像中のノイズを低減し、同時に周期画像の平均化を行なう事で FIGURE 3.1.27c に示すような像が得られた。この像から分子が c 軸に対しておおよそ 70° の角度をなして c 軸方向にスタッキングしているのが確認された(FIGURE 3.1.27c)。この情報をもとに分子をユニット内に配列し、分子間の重なりがないように最適化する事で、FIGURE 3.1.28 に示すようなパッキングモデルをたてる事ができた。このモデルを用いコンピュータによりシミュレートした高分解能電子顕微鏡像を FIGURE 3.1.29b に示した。デフォーカス量が -12nm 、試料厚さを 5.2nm として dynamical 散乱の効果を考慮した計算を行なった結果は、実験像とほぼ一致する。このことからパッキングモデルは妥当なものと考えられる。

ところで、この β 型薄膜結晶は大気中 170°C で 1 時間の熱処理を行なうと、バルク構造である α 型へ相転移する事が以前の報告で述べられている[ref. 2.7.1]。本研究において β 型構造が解析されたので、この相転移について更に詳細の検討

を行なう事とした。以前の報告に倣い、作製した薄膜を基板ごと 170 ° で 30 分加熱処理したところ FIGURE 3.1.30b に示すような回折パターンが得られ、 α 型結晶が熱処理により生ずる事が本研究においても確認された。膜面に対して垂直に入射した電子線回折パターン(FIGURE 3.1.30b)において 0kl 反射のみが確認されることから、熱処理によって形成された α 型結晶は、NaCl 基板面に対して bc 面が平行に接していることがわかる。これは KCl 基板においても同様な結果であった。ただし今回新たに用いた KBr 基板上においては蒸着後、室温で 1 晩放置しただけで、 α 型結晶へ転移している部分が見られた。これは UV-Vis-NIR 吸収スペクトルにおいても確認された。 α 型 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 結晶は白金ジオンジオキシム類の中で最も接近した白金間距離を持つもので、その一次元金属鎖が形成するバンドの $5d_{z^2}-6p_z$ 遷移の吸収は近赤外部である 1300 ~ 1500nm の波長にあらわれる。さまざまな白金グリオキシム結晶においてみられる $5d_{z^2}-6p_z$ 遷移吸収位置を、白金間距離の関数としてプロットしたものを、FIGURE 3.1.31 に示す。白金間距離の減少とともに吸収位置が長波長側へ移動しているが、この事は H. Yersin らによって量子化学計算から示されている[ref. 3.1.3]。しかし $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の β 型構造においては分子カラム軸に対して分子面は 70°傾いてスタックしており、金属原子の軌道の重なりはほとんどないと考えられる。つまり一次元金属鎖により生ずるバンド間遷移の $d_{z^2}-p_z$ 遷移吸収は β 型においては現れないと予想される。FIGURE 3.1.32 には KCl 基板上に作製した $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトルを示した。熱処理前の薄膜からのスペクトル(a)には $5d_{z^2}-6p_z$ 遷移による吸収はみられないが、熱処理によって α 型構造が生じた薄膜からのスペクトル(b)には 1400nm 付近に $5d_{z^2}-6p_z$ 遷移による吸収が確認される。一方、FIGURE 3.1.33 に KBr 基板上に作製した薄膜のスペクトル変化を示すが、この場合は他の基板と異なり、室温に保つだけで $5d_{z^2}-6p_z$ 遷移による吸収が徐々に現れる。この場合のように基板により結晶構造の安定性に差が生じる理由として、基板格子と

の接合界面整合性が関係していると思われる。 β 型結晶の a (または c) 軸は基板の[110]方向に配向しており、TABLE 3.1.1 にはその配向関係から重要となる面間隔でのミスフィットの大きさを示した。ここで示しているようにミスフィットが一番小さいものは KCl の-3.8%であり、もっともミスフィットが大きいのは KBr での-8.4%となっており、NaCl や KCl にくらべて最も整合性が悪い。つまりこの整合性の低さが α 型への転移を室温で容易におこさせると考えられる。いずれの基板においても、実測の配向性(β 型結晶の a または c 軸が基板の[110]方向に配向する)は、ミスフィットが小さい場合に対応していて、実験結果を良く説明できる。FIGURE 3.1.34 には KCl および KBr 基板上に室温で作製した Pt(bqd)_2 薄膜の AFM 像を示した。先ほどの説明を裏付けるように KCl 上においては、基板の[110]方向に成長軸を綺麗に配向させた結晶が確認されるのに対し、KBr 基板上の結晶は晶癖が乱れており、恐らく一部はすでに α 型に転移しているものと考えられる。それに対して基板温度を 50 に上げて作製した薄膜の場合、KCl 基板上では膜を構成している各結晶の成長が見られ、方位関係も規則正しくなっている(FIGURE 3.1.35a)。KBr 基板上でも結晶が室温の場合より大きくなり、晶癖の明らかな結晶が主に基板結晶の[110]方向に、一部[100]方向に成長しているのが見られる(FIGURE 3.1.35b)。このような薄膜が形成された場合では、基板が KBr であっても室温では転移せず、 β 構造が維持された。これは結晶がある程度大きく成長し結晶性も向上したため、界面で発生している大きなミスフィットに基づく大きな応力によって誘起される α 型への相転移が起こりにくいと考えられる。上述したように KBr 基板上では、主に基板[110]方向に針状結晶が成長しているが、その他に[100]方向に成長しているものも見られる。これは TABLE 3.1.1 に示したように、[110]配向の場合のミスフィット値が-8.4%(Pt(bqd)_2 の d_{600} と KBr の d_{110})であるのに対し、[100]配向の場合のミスフィット値が-2.7% (Pt(bqd)_2 の d_{400} と KBr の d_{100})と、KCl や NaCl 基板の場合に

くらべて[100]方向への成長における整合性が向上したためと推論される。しかし、高い整合性にもかかわらず、[100]方向の成長が[110]方向の成長に比べて少量であるのは、配向に影響をおよぼす要因が界面の整合性以外にも存在していると考えられる。

加熱処理(170℃、30分間)において形成された α 型結晶の AFM 像を FIGURE 3.1.36 に示した。形成された α 型結晶の周りには β 型結晶が見られず、 β 型結晶中の分子を取込むように成長しているのが確認される。このように全く異なるモルフォロジ - に成長している点から、相転移は固相-固相で起きているのではないと考えられる。この事は、 β 型結晶表面にアモルファスカーボンをコーティングして結晶の外形を固定すると、熱処理によっても相転移が起こらなくなるという事実によっても裏付けられる。また FIGURE 3.1.30 の電子線回折が示した転移前後の軸方位関係はトポタクティックな反応の結果生じたものではなく、新たに生じる α 型結晶が基板に対してエピタキシャル成長した結果であると結論できる。

次に KI 基板上において発見された γ 型についてであるが、これも β 型の手法と同じく電子線回折(FIGURE 3.1.25d)、X 線回折(FIGURE 3.1.37)、高分解能像(FIGURE 3.1.38)の結果をもとにして解析した。その結果、FIGURE 3.1.39 に示すような、正方晶 $a=b=1.42\text{nm}$ 、 $c=0.656\text{nm}$ の構造を決定した。

室温または 50℃ 基板への蒸着によって得られる β 構造、 γ 構造、 α 構造の基板に対する配向関係をまとめると以下ようになる。

	面内配向	基板表面(001)と 平行な面
KCl	$(001)_{\beta\text{-form}} // (110)_{\text{KCl}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	$(001)_{\beta\text{-form}} // (110)_{\text{KBr}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	$(001)_{\beta\text{-form}} // (110)_{\text{NaCl}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{NaCl}}$
KI	$(100)_{\alpha\text{-form}} // (100)_{\text{KI}}$	$(001)_{\alpha\text{-form}} // (001)_{\text{KI}}$
	$(100)_{\gamma\text{-form}} // (110)_{\text{KI}}$	$(001)_{\gamma\text{-form}} // (001)_{\text{KI}}$

KI 基板上においては分子カラムが基板面に対して垂直に配向しており、その対称性と配向関係から単一配向膜の作製の可能性も考えられる。また AFM イメージに見られるように(FIGURE 3.1.40)、結晶はある程度表面がフラットなテーブル型に成長しており、ヘテロ積層膜作成に適した表面を形成していると思われる。しかし FIGURE 3.1.41 に示した高分解能像からは、同一粒子内において α 型、 γ 型両相が混在しているのが確認される。それらが大傾角粒界や急峻な境界によって接合したものとなっている。図上部の γ -form と α -form が接合している部分では γ -form の[110]方向と α -form の a 軸が平行になっている。また左上から右下への α -form と γ -form によって作られる大傾角粒界では、白いコントラストが点在する事から、vacancy が粒界に存在する事がわかる。よって構造が混在している基板上における成長という複雑さを避ける意味から、本研究におけるヘテロ積層膜の基板としては $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ は用いなかった。

3-1-5. Ni(salen)薄膜

Ni(salen)を基板温度室温または 70 で蒸着した結果、4 種類のアルカリハライド基板上すべてにおいてバルクとは異なる結晶構造をもつ多形が発見された。

これまでにバルク結晶の構造として以前に報告されている構造を α 型 [ref. 2.1.15]、今回発見された新たな構造を β 型と呼ぶこととする。FIGURE 3.1.42 には室温で作成した Ni(salen) 薄膜に垂直に電子線を入射して得られた高分解能電子線回折パターンを示した。KCl 基板上においては α 型も少量混じって確認されるが、全ての基板上において β 型構造の二次元単位格子網が確認される。その単位格子の大きさは $1.31\text{nm} \times 0.335\text{nm}$ であった。一方、 α 型に対応する単位格子サイズは $1.3831\text{nm} \times 0.7482\text{nm}$ である。FIGURE 3.1.43 には β 型結晶の高分解能像とそこから得られる高速フーリエ変換パターンを示した。この高分解能像から分子が互いに平行に c 軸方向にスタックしてカラムを形成している事が判る。各カラム内にスタックしている分子間距離は 0.335nm であるように見える。この像の微小領域から、単結晶ドメインが小さいためにこれまでに高分解能電子線回折や制限視野電子線回折では得られなかった単一方位の単結晶パターンをフーリエ変換パターンとして得る事ができた。この時二次元単位胞のカラム軸方向における周期は高分解能電子線回折で得られた 0.335nm である。もし、この周期を三次元単位格子にそのまま置き換えた場合、パッキングの都合上、分子は FIGURE 3.1.44a に示すように一次元金属鎖が形成されると予想される。しかしこのような Ni 金属鎖が形成される場合、金属間距離からはバンド間の $d_{z^2-p_z}$ 遷移吸収が $500\sim 600\text{nm}$ 付近にあらわれると予想されるが [ref. 1.3.21]、そのような吸収は α 型、 β 型ともに観測されない (FIGURE 3.1.44b)。従って、 α 、 β 型いずれの結晶においても一次元的な金属鎖は形成されていないと考えざるを得ない。そこで、これを説明できる構造として次のようなものを考えた。三次元単位格子でのカラム軸方向の周期として 0.335nm の倍の 0.670nm をとり、 0.335nm はその二次反射と考える。また隣接分子間で重なりが生じない分子パッキングが可能な単位格子サイズを考慮すると、X 線回折 (FIGURE 3.1.45) により得られた膜面に垂直方向の周期 0.771nm や、電子線回折により得られた a 軸

方向の周期 1.31nm も二次反射であると考えるのが妥当である。そこでこの結果をふまえ、 β 型結晶の単位胞として単斜晶、 $a=2.62\text{nm}$ 、 $b=1.54\text{nm}$ 、 $c=0.670\text{nm}$ 、 $\beta=92.4^\circ$ と決定した。この単位胞内の分子パッキングを隣接分子間の距離について最適化した結果、FIGURE 3.1.46 に示すような三次元パッキングが導出された。この図に示すように、この構造ではカラム軸方向(c 軸方向)への分子パッキングは、金属原子が一次元鎖を形成するのではなく、ジグザグ配置をとっている。このため、 $3d_{z^2}-4p_z$ 遷移吸収が可視光領域に見られない事実と一致する。このモデルを用い、ダイナミカルな効果を考慮したマルチスライス法で計算した b 軸投影シミュレーション像(FIGURE 3.1.47b)は実測像(FIGURE 3.1.47a)によく一致しており、考察したモデルが妥当である事を示している。

室温および 70 で作製した Ni(salen)結晶と各基板とのそれぞれの配向関係はそれぞれ以下ようになった。

・ β 型結晶の配向関係

	面内配向	基板表面(001)と平行な面
KCl	$(001)_{\beta\text{-form}} // (110)_{\text{KCl}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	$(001)_{\beta\text{-form}} // (110)_{\text{KBr}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{KBr}}$
	$(001)_{\beta\text{-form}} // (100)_{\text{KBr}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	$(001)_{\beta\text{-form}} // (110)_{\text{NaCl}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{NaCl}}$
KI	$(001)_{\beta\text{-form}} // (110)_{\text{KI}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{KI}}$
	$(001)_{\beta\text{-form}} // (100)_{\text{KI}}$	$(010)_{\beta\text{-form}} // (001)_{\text{KI}}$

・ α 型結晶の配向関係

	面内配向	基板表面(001)と 平行な面
KCl	$(001)_{\alpha\text{-form}} // (110)_{\text{KCl}}$	$(010)_{\alpha\text{-form}} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	存在しない	．．．
NaCl	存在しない	．．．
KI	存在しない	．．．

また FIGURE 3.1.48 に示した AFM イメージも、 β 型結晶が配向性良く成長しているのが確認される。しかし、この AFM 像や FIGURE 3.1.46 の高分解能電子顕微鏡像に見られるように、単結晶領域が微小であり、結晶上面にフラットな面が得られていない点から Ni(salen)薄膜は多層膜作成時の第一層目の基板としてはあまり適さないと考えられる。

3-1-6. DTHXBQ 薄膜

室温で作成した DTHXBQ 蒸着膜においては、バルク構造と同じ構造の α 型と他の構造(β 型)が見られた。KCl、NaCl 基板上では α 型に混じり、極少量ではあるが β 型が形成され、KBr 基板上では α 型のみが、また KI 基板上では β 型のみが形成された。 α 型結晶は FIGURE 2.1.7 に示すような斜方晶であり、 c 軸方向に沿った分子カラムが存在する[ref 2.1.16]。他の分子の場合と同様に高分解能電子線回折により配向関係を調べたところ、基板が KCl、KBr、NaCl の時(FIGURE 3.1.49a,b,c)、 α 型の c 軸(カラム軸)が基板面に対して垂直となる以下のような配向関係が明らかとなった。

	面内配向	基板表面(001)と 平行な面
KCl	$(210)_{\alpha\text{-form}} // (100)_{\text{KCl}}$	$(001)_{\alpha\text{-form}} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	$(100)_{\alpha\text{-form}} // (110)_{\text{KBr}}$	$(001)_{\alpha\text{-form}} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	$(100)_{\alpha\text{-form}} // (110)_{\text{NaCl}}$	$(001)_{\alpha\text{-form}} // (001)_{\text{NaCl}}$
KI	α 型は存在しない	．．．

それに対して、KI 基板上ではバルクの結晶構造とは異なる多形(β 型由来の回折点)のみが観察される(FIGURE 3.1.49d)。KBr 上に形成した α 型結晶の単結晶パターン(FIGURE 3.1.50a)と、KI 上で形成した β 型結晶の単結晶パターン(FIGURE 3.1.50b)とを比べれば違いは明らかで、単なる配向の違いでは説明できない。SAED パターンは β 型結晶が $a=1.73\text{nm}$ 、 $b=0.457\text{nm}$ のサイズの二次元単位胞をもつことを示しており、先ほど示した高分解能電子線回折パターン(FIGURE 3.1.49d)は、4 方位の同様なパターンが重なったものであると判る。ただしこの方位については基板結晶の対称性から生じるもので、基板との配向関係は4 方位とも結晶学的には等価なものである。KBr と KI 基板上に成長したそれぞれの結晶構造における高分解能電子顕微鏡像を FIGURE 3.1.51 に示すが、KI 上の β 型多形構造(b)については、高分解能像が解析の手がかりになるが、その構造解明には至っていない。この多形構造は KCl、NaCl 基板上でも極わずかながら存在が確認された(FIGURE 3.1.49b,c, 図中の白矢印の回折点)。構造の違いは UV-Vis スペクトルにも反映しており、特に KI 基板上の β 型においては可視部 480nm にピークをもつ新たな吸収を生じている他にも大きな変化が見られる(FIGURE 3.1.52b)。これは構造の変化が大きく結晶の電子状態に影響しているものと見られ、どちらの結晶系においても分子間に大きな相互作用が存在していることを示している。DTHXBQ および DTHPBQ はキノン骨格をアクセプタ

一、ヘテロ置換芳香核をドナーとするキノン系色素であり、分子間で CT 型 π - π 相互作用が可能となる。このような色素系では結晶中において分子カラム内で層間 CT 相互作用が存在し、溶液中と比べ、蒸着膜の吸収スペクトルが大きくレッドシフトする事が報告されている[ref. 2.1.10]。α型結晶で見られる 540nm にピークをもつ吸収は(FIGURE 3.1.52a)、このようなシフトから生じたものである。

α型構造は結晶内にカラム構造を有するが、KBr 基板上的 DTHXBQ の AFM イメージ(FIGURE 3.1.53)からは、グリオキシム系で見られるような板状の結晶にはならなかった。逆に言えば DTHXBQ のカラム構造は強い分子間 π - π 相互作用による寄与があるものの、カラム構造の主役は van der Waals 相互作用であると考えられる。つまり、カラム構造を形成する相互作用が、カラム間の相互作用と同程度のものであり、テーブル状の平板な形態をとらなかったものと推論できる。この事は次節で述べる DTHPBQ が舟形の分子構造をとっていて、その凹凸を組み合わせる形でカラムを形成していることと対応している。つまり分子カラム内の分子間相互作用は van der Waals 力が主要なものと考えられる。従って、結晶は面内で大きく成長していない。しかし、比較的平坦な表面が得られるので、第一層目の基板として用いる事ができる。

3-1-7. DTHPBQ 薄膜

DTHPBQ は DTHXBQ と類似の結晶構造をもつことが最近 X 線を用いて解析されたが[ref. 2.1.17]、本研究で作製した薄膜もこの解析された構造と同一の構造であった。その構造は舟形分子が互いに組み合っ一次元的カラムを形成するような構造である(FIGURE 2.1.8)。薄膜における配向関係を調べたところ、KCl と KBr 基板面に対してカラム軸(c 軸)が垂直となる以下のような配向関係が明らかとなった。FIGURE 3.1.54 には膜面に対して垂直に電子線を入射して得ら

れる高分解能電子線回折パターンを示した。KCl と KBr 基板上に作成した薄膜のパターン(FIGURE 3.1.54a,b)からは $hk0$ 反射の net pattern が得られ、結晶の c 軸は電子線に対して平行、つまり膜面に対して垂直であることが判る。一方で NaCl や KI 基板上で作成した薄膜の回折パターンは(FIGURE 3.1.54c,d)、リング状となり random な配向である。室温で作成した DTHPBQ 薄膜の基板との配向関係を以下にまとめる。

	面内配向	基板表面(001)と平行な面
KCl	$(100)_{\text{DTHPBQ}} // (110)_{\text{KCl}}$	$(001)_{\text{DTHPBQ}} // (001)_{\text{KCl}}$
KBr	$(100)_{\text{DTHPBQ}} // (110)_{\text{KBr}}$	$(001)_{\text{DTHPBQ}} // (001)_{\text{KBr}}$
NaCl	random	不明
KI	random	不明

また、FIGURE 3.1.55 に示した AFM イメージからは、KCl、KBr 上において配向した DTHPBQ 膜の結晶は微小であるが板状結晶で明確な表面が現れており、二層膜積層の第一層有機基板として用いることが可能であると考えられる。DTHPBQ 分子が舟形の分子形態をとり、その凹凸を組み合わせるようにカラムを形成していることから、DTHXBQ よりも強くカラム構造を保持していると考えられる。そのため $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶のように平板状結晶となっている可能性がある。FIGURE 3.1.56 には DTHPBQ の高分解能電子顕微鏡像を示すが、これよりカラムのパッキングが観察され、X 線構造解析の結果と一致した。

3-1-8. まとめ

(1) 一次元性の強いものがテーブル状でおおよそフラットな結晶を形成する。

多層膜形成には、Pt(dmg)₂、Ni(dmg)₂、DTHXBQ、DTHPBQ が好都合である。強い相関を持つ一次元系は分子ワイヤーや非線形光学材料としての興味ももたれる。

(2) 真空蒸着法を用いて作成する事により基板の種類によって多形が出現する。それら多形のいくつかについて構造解析を行なった。その結果、カラム間の配列の変化による多形と、カラム内の分子充填様式の変化による多形がある事がわかった。多形を利用すれば、例えば、光学的な特性を変化させる事が可能となる。

(3) アルカリハライド基板上における一次元的電子系材料の成長を考えるにも、point-on-line coincidence の概念により、ある程度そのエピタキシー発現機構を説明できる事がわかった。しかし基板との相互作用がサイトによって大きく異なってしまうアルカリハライド基板上では、個々の分子と基板イオンサイトとの個別的な静電的な相互作用も考慮する事が必要となる場合もある。

(4) カラムを形成する構造においてカラムが基板面に平行な配向をとる場合、カラム軸は基板の[110]方向(まれに[100]方向)と平行になる傾向があるように思われる。この事を全て格子整合性の考えのみから説明する事ができない。アルカリハライド基板における[110]方向は同種イオンが並ぶ方向であり、高分子鎖や長鎖状分子がやはりアルカリハライド上で[110]方位をとる傾向がある事と類似の原因があると考えられる。つまり[110]方位には同種イオンが並ぶため、イオン半径の違いから山と谷が形成されている(FIGURE 3.1.57)。一次元的な蒸着物はその谷に沿って成長する表面モルフォロジカルな原因と、同種電荷分布の一次元性と関連した電氣的相互作用の両面から考慮していく必要があると考

えられる。

3-2. 二層薄膜の構造と特性

3-1 節で詳述したように単層膜の構造・形態観察から、多層膜作製における第一層有機層としては比較的平坦な表面をもつと結論できた $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ 、 DTHXBQ 、 DTHPBQ を主に用い、第二層として他種分子を積層し、その形態を観察した。有機 / 有機界面の構造・形態を調べ、同時に有機 / 有機エピタキシーについても考察する。また、どのような成長様式が発現しているかについて分類整理した。

3-2-1. $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 薄膜上における二層薄膜

単層薄膜における結果をふまえ、先ず二層薄膜における第一層材料として KBr 、 KCl 上に作製した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ を選択した。その理由としては、1つの島状結晶がある程度の大きい面積をもつということがある。第二層目に4種類の有機材料 ($\text{Pt}(\text{dpg})_2$, $\text{Ni}(\text{salen})$, DTHXBQ , DTHPBQ) を用いて基板温度室温にて積層した場合の形態を観察した、AFM イメージを FIGURE 3.2.1~4 に示す。

FIGURE 3.2.1 は DTHXBQ を $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 上に積層した場合の AFM イメージであり、薄膜表面の高さの差に対応した像を示している。ここで、第一層の平均蒸着量はおおよそ 1.5nm、第二層の平均蒸着量は 0.5nm である。像コントラストは、基板表面を含めて凡そ4段階に違っている様子が観察される。一番コントラストの暗い部分はアルカリハライド基板表面であり、そこから一段階明るいコントラストの大きい粒子に対応する部分は、第一層有機物の $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶が単独で存在する部分と考えられる。3-1-1 節で述べたように $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 単独では高さのそろった板状結晶が形成されるが、FIGURE 3.2.1 に示す $\text{DTHXBQ} / \text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜の AFM イメージではさらに明るいコントラストが凡そ二段階にばらついて見られる。大きな粒子上に観察されるその明るいコントラストの微粒子は、第

二層有機物の DTHXBQ 結晶が $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の板状結晶上に成長した部分であると考えられる。AFM 像で特徴的なことは第二層の DTHXBQ 結晶は全て第一層 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶上にのみ積層しているように観察されることである。アルカリハライド基板上に直接に成長している DTHXBQ 微粒子は見られなかった。従ってこの場合は FIGURE 1.3.7c に示した"選択的重畳結晶成長"と考えられる。

次に DTHPBQ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜の AFM イメージを FIGURE 3.2.2 に示す。DTHPBQ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜もまた、DTHXBQ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の場合と同様に、第二層 DTHPBQ と見られる明るいコントラストの微粒子の部分は、アルカリハライド基板より一段階明るいコントラスト部分である $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 板状結晶上にのみ観察される。よって、DTHPBQ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜の成長様式も選択的重畳結晶成長と考えられる。DTHPBQ がアルカリハライド基板上に成長した場合に対応するようなモルフォロジー(FIGURE 3.1.55 または 3.2.2c)はこの二層膜の場合観察されず、DTHPBQ 微粒子と見られる部分のモルフォロジーは明らかに異なっている。よってこの事からも、第二層 DTHPBQ はアルカリハライド基板に直接していない事が裏付けられる。このような選択的重畳成長様式は非常に珍しく、その発現原因については、3-2-5 節で考察する。

一方で、例えば $\text{Ni}(\text{salen})$ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の場合の FIGURE 3.2.3 では、第二層有機分子の $\text{Ni}(\text{salen})$ 針状結晶が、第一層の $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶上に成長するとともに、アルカリハライド基板にも直接成長している。このように結晶成長のサイトに選択性が見られず、成長場所がランダムとなる成長様式は FIGURE 1.3.7a に示したような "ランダム結晶成長" であると考えられる。 $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜については、その AFM イメージを FIGURE 3.2.4 に示す。 $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜の場合も $\text{Ni}(\text{salen})$ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の場合と同様に、第二層の $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ 針状結晶はアルカリハライド基板上にも第一層 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 板状結晶上にも成長しており、その成長様式はランダム結晶成長であると考えられる。

以下に積層様式をまとめる。

DTHXBQ / Pt(dm_g)₂, DTHPBQ / Pt(dm_g)₂ "選択的重畳結晶成長"

Pt(dpg)₂ / Pt(dm_g)₂, Ni(salen) / Pt(dm_g)₂ "ランダム結晶成長"

続いて、アルカリハライド上に成長した第一層結晶と、それに続いて蒸着した第二層結晶との間の配向関係を制限視野電子線回折により測定した。Pt(dm_g)₂上に成長した DTHXBQ および DTHPBQ の二層膜部分の電子線回折パターンを、それぞれ FIGURE 3.2.5a,b に示した。ここで、選択的重畳結晶成長した二層膜部分の回折パターンは、上下にある二種の結晶のそれぞれの回折が重なったものとして同時に得られる。例えば FIGURE 3.2.5a に示す DTHXBQ / Pt(dm_g)₂ 二層膜の場合、第一層 Pt(dm_g)₂ の hk0 反射 net pattern に加え、第二層 DTHXBQ の hk0 反射 net pattern が重なって得られ、DTHXBQ / Pt(dm_g)₂ 界面では DTHXBQ の(001)面と Pt(dm_g)₂ の(001)面が平行に接していると考えられる。またその重なったパターンは、二層それぞれの二次元単位格子(*a*,*b* 面)の長軸と短軸を平行にした配向関係をとっており、面内では DTHXBQ の *a* 軸と Pt(dm_g)₂ の *b* 軸が平行に配向している事が判る。DTHPBQ / Pt(dm_g)₂ の場合においても同様の解釈がなされ、配向は以下ようになる。

	面内配向	界面で 平行な面
DTHXBQ / Pt(dm _g) ₂	(100) _{DTHXBQ} // (010) _{Pt(dm_g)₂}	(001) _{DTHXBQ} // (001) _{Pt(dm_g)₂}
DTHPBQ / Pt(dm _g) ₂	(100) _{DTHPBQ} // (010) _{Pt(dm_g)₂}	(001) _{DTHPBQ} // (001) _{Pt(dm_g)₂}

またこれらの二層膜の二層部分の高分解能電子顕微鏡像を FIGURE 3.2.6 に示した。これらの像には分子カラムの軸投影に対応する黒い点の二次元配列が見ら

れると同時に、それらの作る格子縞間隔より長い間隔のコントラスト変調が見られた。この長周期の縞は二層結晶を形成している上下の結晶の短軸長($b_{\text{Pt(dmg)}_2}$ と a_{DTHXBQ} および $b_{\text{Pt(dmg)}_2}$ と a_{DTHPBQ})の差から形成されるモアレ縞と考えられる。周期長の異なる平行な二波から起こる変調の周期長 (平行モアレ縞の周期幅) は、二波の周期長(二層結晶の格子面間隔)をそれぞれ a 、 b とした場合、

$$=(a \times b) / (a-b)$$

といった式により求められる。実測したモアレ縞の周期幅はこの計算値と良く一致し、実測値は $\text{DTHXBQ} / \text{Pt(dmg)}_2$ で 9.0 nm (計算値:8.95 nm)、 $\text{DTHPBQ} / \text{Pt(dmg)}_2$ で 13.5 nm (計算値:13.3 nm)である(FIGURE 3.2.7)。ここで、このようなモアレ縞は二層の長軸方向($a_{\text{Pt(dmg)}_2}$ と b_{DTHXBQ} および $a_{\text{Pt(dmg)}_2}$ と b_{DTHPBQ})においてもあらわれるはずであるが、計算値で $\text{DTHXBQ} / \text{Pt(dmg)}_2$ が 122 nm、 $\text{DTHPBQ} / \text{Pt(dmg)}_2$ が 473 nm と非常に大きな周期で、FIGURE 3.2.6 に示す範囲内にその周期は現れない。また電子顕微鏡像のシミュレーションをおこなうことでも、そのことが確かめられた。FIGURE 3.2.8 は二層それぞれの構造を電子線回折の結果により決定した配向関係に従って積み重ねて計算をおこなったシミュレーション像であり、 Pt(dmg)_2 層については a 軸と b 軸方向について 17×8 の単位胞を、また DTHXBQ については b 軸と a 軸方向について 19×8 の単位胞をそれぞれシミュレーションでの仮想単位胞とし、単位胞の大きさを近似的に同じとした。実際に得られた像と同様に、基本格子間隔より長い周期のコントラスト変調が生じている。このようなモアレ縞が広範囲において歪みなく確認されることは、二層間の配向性の高さを物語っている。高分解能像はこのように界面との関係を明確にすることができ、二層膜の形成を確認できる有力な手法であるが、通常は高倍率での観察が要求され、逆に全体像の観察には不向きである。しかし、低倍率の電子顕微鏡像では像コントラストの強弱から単層膜、二層膜の区別をおこなうことができるのみで、実際に選択的に二層膜が形成されてい

るかの判断は困難である(FIGURE 3.2.9)。このことは AFM 像でも同じであり、第二層目が積層している厚い部分とそうでない部分との高さのコントラスト差で積層を観察できるだけである。そこで、積層状態を各分子種について区別して観察することが望ましく、それに適した手法として、EELS を利用した高速電子線エネルギーフィルター結像法による DTHXBQ / Pt(dm_g)₂ 薄膜のそれぞれの分子に固有の窒素と硫黄について元素マッピングをおこなった。EELS では、電子線がある試料中を通過する際、一部の電子は例えば試料中の原子の内殻電子の励起にエネルギーを与え、入射時より低いエネルギーをもって通過する非弾性散乱が起こるので、透過電子のエネルギー分布を磁界セクターで分光することで試料の状態を知ることができる。FIGURE 3.2.10 には DTHXBQ / Pt(dm_g)₂ サンプルについての EELS スペクトルの例を示すが、DTHXBQ 分子のみに存在する硫黄(S-L_{2,3})と、Pt(dm_g)₂ 分子のみに存在する窒素原子(N-K)による吸収端が見られ、更に図のエネルギーロス領域には、両方の分子に共通して存在する炭素の吸収端も見られる。それらの内殻電子励起により損失されるエネルギー値は元素により固有のものであり、それらを分光し、更にそれぞれの電子のみで再結像をおこなえば、特定の元素を含む試料部分のみにコントラストを与える像を形成することができる(エネルギーフィルター像、元素マッピング像)。つまり、Pt(dm_g)₂ と DTHXBQ 分子でそれぞれの分子に特有の元素である窒素と硫黄によりそれぞれ元素マッピングをおこない、それぞれの結晶の相互位置を観察した。その結果得られた像を FIGURE 3.2.11 に示す。この写真は第二層 DTHXBQ(硫黄マッピング部分)が第一層 Pt(dm_g)₂ 上(窒素マッピング部分)に積層している結果を裏付けている。(a)の通常の弾性散乱による像には、灰色のコントラストを示す不定形の第一層と思われる結晶に、黒いコントラストの第二層目が載っているのが見られる。この場所について、窒素原子の内殻電子励起(K 殻)による吸収端からの像が(b)に示すように、S/N 比は悪いものの第一層 Pt(dm_g)₂

の部分窒素の K 殻励起電子により白いコントラストで見られる。一方、DTHXBQ 分子に含まれる硫黄原子の内殻電子励起($L_{2,3}$)吸収端からの像を(c)に示し、(c)の白いコントラスト部分はまさに(a)図の黒いコントラスト部分に対応して硫黄原子の分布が見られる。このように、エネルギーフィルター像を用いれば容易に分子分布を識別することが可能であり、AFM 像や通常の電子顕微鏡像からは解析できない元素分布を知ることができるため、本研究のような場合には非常に有力な研究手段である。

次にランダム結晶成長であった 2 例について、配向関係を詳細に調べた。KBr 基板上に室温で作成した Pt(dpg)_2 / Pt(dm)_2 二層膜の SAED パターンを FIGURE 3.2.12a に示す。この回折パターンは、3 種のパターンが重なったものである。第一は FIGURE 3.2.12b に示したような Pt(dm)_2 が KBr 基板に直接エピタキシャル成長した膜からのもの、第二は FIGURE 3.2.12c に示した Pt(dpg)_2 が KBr 基板上でエピタキシャルしたもの、第三はアークあるいはリング状の回折であり、これは Pt(dm)_2 上に無配向に成長した Pt(dpg)_2 からのものと思われる。すなわち Pt(dm)_2 および Pt(dpg)_2 結晶はいずれもアルカリハライド基板上に直接成長したものと同一配向を示し、一方 Pt(dm)_2 上にある Pt(dpg)_2 結晶は特定の方位を持たない"ランダム配向"をしていると考えられる。 Ni(salen) / Pt(dm)_2 の場合、FIGURE 3.2.4 で示した AFM イメージからは Pt(dm)_2 上で Ni(salen) はある特定の配向性を持っているような形態が見られる。KBr 基板上に室温で作成した Ni(salen) / Pt(dm)_2 二層膜の高分解能電子顕微鏡像を FIGURE 3.2.13 に示す。この像の FFT パターンからは第一層 Pt(dm)_2 のパターンにくわえて、 β 型 Ni(salen) の $h0l$ パターンが見られた。FFT パターンから判明する Ni(salen) 結晶の配向はドメインによって異なり、FIGURE 3.2.13 の像中に白矢印で β 型 Ni(salen) の c 軸方向を図示した。この結果、 Ni(salen) は Pt(dm)_2 上でその結晶方位に規則性が見られずランダム配向である事が確認された。

3-2-2. 積層順序の逆転による二層膜形成

前に述べた、二層膜形成に際して見られた結晶成長での特殊な選択性の原因を調べるために、選択的重畳結晶成長が確認された DTHXBQ / Pt(dm_g)₂ および DTHPBQ / Pt(dm_g)₂ について、積層順序を逆転した場合の積層形態を調べた。つまり、界面における両分子間の特殊な相互作用により選択性が発現していれば、積層順序を逆転しても選択性が見られるはずである。FIGURE 3.2.14 に Pt(dm_g)₂ / DTHPBQ の AFM イメージを示した。KCl 上で単独に成長した DTHPBQ のイメージ(FIGURE 3.2.14b)と比較すると、Pt(dm_g)₂ / DTHPBQ 二層膜での第一層 DTHPBQ の結晶端には新たに微結晶が成長しているのが確認される。また第一層 DTHPBQ 結晶の上面は平坦であり、第二層 Pt(dm_g)₂ 結晶は DTHPBQ 上面には成長していないと思われる。つまり、Pt(dm_g)₂ / DTHPBQ 二層膜では、第二層 Pt(dm_g)₂ は第一層 DTHPBQ 結晶端において優先的に成長している様子が見られ、FIGURE 1.3.7.b に示すような"選択的サイド結晶成長"することが明らかとなった。次に Pt(dm_g)₂ / DTHPBQ 二層膜の高分解能電子顕微鏡像と SAED パターンを FIGURE 3.2.15 に示した。膜面に対して垂直に電子線を入射して得られた高分解能像(FIGURE 3.2.15a)からは、それぞれのカラム軸方向の投影に対応する黒い点の配列として、Pt(dm_g)₂ および DTHPBQ 結晶が確認される。Pt(dm_g)₂、DTHPBQ 結晶は互いに分子レベルで接合した界面を形成しているが、DTHPBQ 上に成長した Pt(dm_g)₂ 結晶は確認されない。つまり Pt(dm_g)₂ は第一層 DTHPBQ へ over-growth する事はなくサイドのみに成長している事が確認される。FIGURE 3.2.15b には、このような界面を含む Pt(dm_g)₂ 微結晶部分から得られた SAED パターンを示している。この回折パターンには DTHPBQ 結晶の hk0 反射の net pattern と Pt(dm_g)₂ 結晶の hk0 反射の net pattern が重なっている。第一層 DTHPBQ と KCl 基板とのエピタキシャルな配向関係から、基板 KCl の[110]

が推測でき、その方向は第二層 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の(110)面と平行となっている。これは KCl 上に作製した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 単層薄膜と基板の配向関係と同一である。つまり $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ は DTHPBQ と特に配向関係を持たず、下地基板と配向関係をもち、サイド結晶成長したと考えられる。

次に、室温で KBr 基板上に作成した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHXBQ 二層膜の AFM イメージを FIGURE 3.2.16a に示す。KBr 基板上に成長した DTHXBQ 結晶(FIGURE 3.2.16b)は明確な晶癖を示さないので、 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHXBQ 二層膜の AFM イメージからそれらの粒子を区別するのは困難であった。そこで、透過型電子顕微鏡像により $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHXBQ 二層膜の解析を行なった。FIGURE 3.2.17 に $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHXBQ 二層膜の電子顕微鏡像を示す。DTHXBQ 結晶と見られる灰色のコントラストを持つ不定型の結晶の周辺部において、黒い縁取りのようなコントラストと、更に外側に微粒子が成長しているのが確認される。この黒い縁取りのようなコントラスト部にはモアレ縞が見られ、DTHXBQ と $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶が重なっていることを示す。このコントラスト部分については、更に高分解能電子顕微鏡観察により詳細に解析を行なった。FIGURE 3.2.18 には $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHXBQ 二層膜部分の高分解能電子顕微鏡像を示す。この像において第一層 DTHXBQ および第二層 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ それぞれの結晶粒が、カラムの軸投影に対応する黒の点の配列として観察される。そして二層が重なった部分では FIGURE 3.2.6a に示した DTHXBQ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜の高分解能像と同様のモアレ縞が見られる。この二層部分の SAED パターンを FIGURE 3.2.19 に示すが、このパターンはやはり DTHXBQ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 二層膜のパターン(FIGURE 3.2.5a)と同様で、配向は下記のようなになる。

	面内配向	界面で 平行な面
Pt(dm _g) ₂ / DTHXBQ	(010) _{Pt(dm_g)₂} // (100) _{DTHXBQ}	(001) _{Pt(dm_g)₂} // (001) _{DTHXBQ}

二層膜部では第二層 Pt(dm_g)₂ は第一層 DTHXBQ 上にエピタキシャル成長している。一方で、Pt(dm_g)₂ / DTHXBQ 二層膜において、DTHXBQ 結晶端から成長した Pt(dm_g)₂ 単層部分は、アルカリハライド基板上に成長しているにも関わらず、その配向は DTHXBQ / Pt(dm_g)₂ 二層部分での配向と同様であった(FIGURE 3.2.18)。この配向は Pt(dm_g)₂ が単独で KBr 上に成長した配向(FIGURE 3.1.2b)とは異なっており、第二層 Pt(dm_g)₂ の配向性は DTHXBQ 結晶端の影響をうけてアルカリハライド基板上へ成長していると考えられる。それに対し、FIGURE 3.2.17a に見られる二層膜部分は、下地の DTHXBQ の結晶端においてのみ見られ、サイド成長した結晶が成長とともに DTHXBQ 上へ over-growth してきたために重なった二層部と考えられる(FIGURE 3.2.20)。以上のように Pt(dm_g)₂ / DTHXBQ 二層膜における第二層 Pt(dm_g)₂ 結晶の成長は、選択性は低いもののある程度の選択性をもって、第一層 DTHXBQ 結晶端で起こっていると考えられる。今のところ、Pt(dm_g)₂ / DTHPBQ、Pt(dm_g)₂ / DTHXBQ 二層膜において、核形成後の成長様式に違いが生じる原因については定かではないが、いずれにしても核形成サイトは第一層結晶サイドで起こっているものと考えられる。そしてその後の結晶成長において、Pt(dm_g)₂ / DTHXBQ の場合、Pt(dm_g)₂ のアルカリハライド基板上と DTHXBQ 結晶上への結晶成長速度がほぼ等しいため、over-growth が起こってきているものと推測される。Pt(dm_g)₂ / DTHPBQ 二層膜において見られるようなタイプのサイド結晶成長は、第一層結晶の形状を利用したネガティブマスクとしての利用も可能であると考えられる。

3-2-3. Ni(dmg)₂ 薄膜上における二層薄膜

続いて Pt(dmg)₂ にかわり、非常に類似した構造をもつ Ni(dmg)₂ を第一層有機材料として用いた場合を調べた。FIGURE 3.2.21 に室温で KBr 基板上に作成した DTHXBQ / Ni(dmg)₂ 二層膜の AFM 像を示す。Pt(dmg)₂ を用いた場合と同様に、第二層 DTHXBQ は第一層 Ni(dmg)₂ 板状結晶上にのみ成長しているのが観察され、その成長様式は選択的結晶成長である事が確認された。またそこでの各層の結晶構造はバルクと同じであり、それらの配向関係は SAED パターン(FIGURE 3.2.22a)より以下のものであった。

	面内配向	界面で 平行な面
DTHXBQ / Ni(dmg) ₂	(100) _{DTHXBQ} // (010) _{Ni(dmg)₂}	(001) _{DTHXBQ} // (001) _{Ni(dmg)₂}

これは Pt(dmg)₂ を第一層とした場合と結果的には全く同じであった。FIGURE 3.2.22b に示す DTHXBQ / Ni(dmg)₂ 二層膜の電子顕微鏡像には、DTHXBQ / Pt(dmg)₂ 二層膜の場合と同様のモアレ縞が確認され、DTHXBQ / Ni(dmg)₂ 二層膜部分もまた整合性良く配向していると考えられる。

3-2-4. 二層薄膜の紫外・可視吸収スペクトル

FIGURE 3.2.23 に、KCl 上に作製した選択的重畳成長が見られた DTHXBQ / Pt(dmg)₂ 二層薄膜の UV-Vis スペクトルを示した。このスペクトルにおけるピークはそれぞれの単層薄膜のスペクトルの足し合わせであり、残念ながら二層間で特別な相互作用を示すような結果は得られなかった。また、本研究で作製した他の二層薄膜についても同様に、二層間の相互作用を示すような結果は得られなかった。しかし界面において相互作用をおよぼす領域は数分子層までであ

ると考えられ、全膜厚に対する界面の割合を増した場合、つまり更なる多層化をおこなった場合に特別な電子準位が生じるか否かといった問題は今後の課題とされる。

3-2-5. 選択的重畳結晶成長の原因

島状成長した有機層上にのみ第二層有機層が成長する選択的重畳結晶成長は非常に興味深い現象であり、その形成原因を以下に考察する。核形成速度へのトポグラフの影響、蒸着速度・基板温度の効果について詳述する。

(a)核形成速度への表面トポグラフの影響

本研究において選択的結晶成長が確認された二層薄膜の有機材料は、お互いに非常に類似した結晶構造・単位胞サイズをもつ材料同士の組み合わせであり、その格子整合性の高さがエピタキシャル成長の原因であり、選択性を生じる原因の1つと考えられる。しかし同じ材料の組み合わせながら、積層順序を逆転した場合に選択的成長からサイド成長様式へと変わったという点から、以上のような格子間の整合といった単純な考え方は成立しない。また、界面での特別な異種分子間の相互作用による選択性出現の可能性も、積層順序の逆転で成長様式が変わることから、可能性は低い。本研究では下地結晶表面のトポグラフィックな効果を原因の1つとして考えるに至った。

ここで、KCl および KBr などの基板上でカラム軸を垂直に成長した $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 板状結晶表面をさらに拡大して観察したところ、その表面には数 nm~数 10 nm 単位の激しい凹凸が確認された(FIGURE 3.2.24)。このような凹凸が生じる理由としては、カラム内の相互作用が強く、成長がカラム単位で起こっているためだと推測される。実際、同様な例がこれまでも見出されており、GeO-phthalocyanine はアルカリハライド基板上で FIGURE 3.2.25 に示すように、高

分子鎖を基板面に垂直に配向するが、その epitaxial-polymerization の結果、その表面 AFM 像においても同様のカラム構造による凹凸がみられる(FIGURE 3.2.26)。これも一次元的分子軸方向への成長が優先して起こり、カラム間の相互作用が大きい結果であろうと考えられる。比較のために金属錯体でも FIGURE 3.2.27 で示すようにカラム構造を作らない Chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphinate)iron() (FeClTPP)の薄膜[ref. 3.2.1]について AFM 観察を行ったところ、例えば KBr 上に作製した薄膜は非常に平滑な表面を形成していることが確認された(FIGURE 3.2.28)。通常の結晶表面は原子スケールで平滑であるものがほとんどである。それは表面に凹凸を作ることは、大きな表面エネルギーを与え、結晶の安定性を損なうからである。カラム構造が基本となる結晶でも平衡論的な安定性は同一の傾向を示すはずであるが、成長の速度的な立場で考えれば、カラムが独立に形成されやすく、凹凸が形成されと考えられる。FIGURE 3.1.20 で示した red-phase Pt(dpg)₂ 結晶表面での凹凸もこのような理由から生じていると考えられる。ただし、Pt(dpg)₂ 分子は Pt(dmg)₂ 分子に比べて分子量が非常に大きいことから、表面拡散の距離や再脱離の確率は減少していると考えられる。そのため Pt(dpg)₂ の成長の場合、速度論的な支配がいっそう強くなり、多層膜作成に適さないほど大きな凹凸を生じるに至ったと考えられる。一方で 3-1-8 節でも述べたように、DTHPBQ 結晶は非常に平滑な表面を有しており、Pt(dmg)₂ 結晶表面との違いを FIGURE 3.2.29 に示す。本研究ではこのような凹凸が選択的重畳結晶成長の原因であると考え、以下に詳述する。

薄膜形成の初期過程は、FIGURE 3.2.30 に示すように吸着・再脱離・表面拡散・結晶核形成という過程からなる。結晶成長速度は図に示した核形成速度に依存している。核形成速度は速度論的には、入射分子線強度と吸着分子の表面滞在時間に依存している。選択的結晶成長を考える場合、基板表面と第一層有機結晶表面に対する入射分子線強度は等価であるから、違いが生じるのは表面滞在

時間と考えられる。分子の表面滞在時間 τ は再脱離に伴う活性化エネルギー E_d に依存しており、以下ような Arrhenius 型の式により表されるであろう。

$$\tau = \tau_0 \times e^{E_d/RT_s}$$

ここで、 τ_0 : 定数, R: 気体定数, T_s : 基板温度。

活性化エネルギーが高い吸着ほど表面滞在時間は長くなり、そのような表面においては核形成確率、つまり結晶成長速度も高くなる。本研究で用いた $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 表面でみられる凹凸から、このような表面にはカラムサイズの、つまり分子サイズでの、凹凸もまた存在していると本研究では推測できる。このような第一層有機層の分子サイズの窪みに収まるサイズの分子(FIGURE 3.2.31a,b)の場合、窪みでの吸着における安定化エネルギーは、平滑な表面における吸着に比べて高いものと考えられる。従って窪みのある表面における分子の滞在時間は長くなり、平滑な表面に比べ核形成速度が高くなっていると考えられる。つまり選択的結晶成長はそのような核形成速度の差から生じる結晶成長速度の差が原因であると推測される。また同じ凹凸のある第一層有機材料表面を用いてもランダム結晶成長をした分子については、蒸着分子サイズが窪みの大きさよりも大きいため、吸着の安定化がそれほど得られない結果であるとも考えられる(FIGURE 3.2.32c,d)。実際、凹凸表面をもつ物質の例として FIGURE 3.2.26 に示した $\text{GeO-Phthalocyanin}(\text{GeOPc})$ 上においても、 $\text{Fe-Cl-Tetraphenylporphyrin}(\text{FeClTPP})$ がある程度の選択性をもって第二層成長していることも確認された(FIGURE 3.2.33)。これに対し、第一層結晶表面が平滑な場合、第一層結晶表面や下地基板表面に比べて、むしろ第一層有機結晶端での第二層有機分子の吸着安定性が高くなっているものと考えられる(FIGURE 3.2.31c)。 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHPBQ のような積層の場合には、第一層 DTHPBQ 結晶表面は非常に平滑であり(FIGURE 3.2.29a)、その結果、第二層 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ は第一層 DTHPBQ 結晶端に優先的に成長したのと考えられる。

(b)蒸着速度・基板温度の影響

以上述べた選択的重畳結晶成長の発現機構について更に検証を行なうため、蒸着速度や基板温度変化における選択性への影響を調べた。選択的重畳結晶成長が核形成の速度の違いによるものであれば、第二層分子の蒸着速度が高い場合に成長サイトの選択性は下がると予測される。FIGURE 3.2.34 には蒸着速度を変えて KCl 基板上に室温で蒸着した DTHXBQ / Pt(dmg)₂ 二層膜の AFM イメージを示した。(a)に示す第二層分子 DTHXBQ の蒸着速度が 0.5nm/min.の場合、選択性が高くすべて重畳結晶成長しているのが確認される。しかし(b)に示すより速い蒸着速度 2nm/min.の場合では選択性は低くなり、アルカリハライド基板上に直接成長したものも確認されるようになる。この点から選択的重畳結晶成長の原因は核形成速度によっている事が裏づけされる。

次に基板温度を上げた場合の影響を検討した。基板温度が高くなると表面での分子の運動エネルギーに影響し、表面拡散距離・時間が伸びる。その結果、吸着サイトの違いによる吸着安定化の差が小さい場合にも、より安定なサイトへの吸着確立が高まり、なんらかの成長選択性が発現すると考えられる。特にランダム結晶成長が確認された Pt(dpg)₂ / Pt(dmg)₂ および Ni(salen) / Pt(dmg)₂ については、第二層分子は比較的大きく、表面拡散距離等が減少し、軽い分子に比べて、結晶成長はより速度論的支配を強く受けていると考えられる。よって選択的重畳結晶の原因について更に検証する目的から、基板温度室温でランダム成長が確認された、Pt(dpg)₂ / Pt(dmg)₂ および Ni(salen) / Pt(dmg)₂ 二層膜について基板温度を 80 °C で再度蒸着膜を作製し、その成長様式を確認した。AFM による観察の結果、Pt(dpg)₂ / Pt(dmg)₂ 二層膜の場合、第二層 Pt(dpg)₂ は第一層 Pt(dmg)₂ 結晶上およびアルカリハライド基板上それぞれに成長しているのが観察され、室温で作成したものと同様にランダム結晶成長が確認された(FIGURE 3.2.35)。

これに対し、80 °C で KBr 基板上に作成した Ni(salen) / Pt(dmg)₂ の場合、第一層 Pt(dmg)₂ 板状結晶端のみに、第二層 Ni(salen)微粒子の成長が見られ、選択的サイド結晶成長が確認された(FIGURE 3.2.36)。これは Ni(salen)分子の吸着安定化が、Pt(dmg)₂ 結晶表面やアルカリハライド基板上に比べて、Pt(dmg)₂ 結晶側面においてわずかに大きい事を示していると推測される。この Ni(salen)微粒子の高分解能電子顕微鏡像とその高速フーリエ変換パターンを FIGURE 3.2.37 に示す。FIGURE 3.2.37b に示すフーリエ変換パターンから考えられる Ni(salen)の結晶構造は、α型、β型では説明がつかず、これらとは異なる構造をもっていると考えられる。つまり 80 °C で KBr 基板上に作成した Ni(salen) / Pt(dmg)₂ の場合、第二層 Ni(salen)は、第一層 Pt(dmg)₂ 結晶に over-growth してはいないが、その結晶サイドの影響を大きく受け多形構造が成長しているものと考えられる。このタイプの結晶成長様式は over-growth していない点で、Pt(dmg)₂ / DTHPBQ 二層膜と同じタイプのようにも思われるが、この場合アルカリハライド基板上においては見られない配向(構造)が現れており、タイプは大きく異なる。FIGURE 3.2.38 にはサイド結晶成長における分類を模式的に示した。(a)における分類はサイドでの核形成後における成長方向により行ない、(b)では結晶配向に及ぼす界面の種類によって行なっている。本研究で確認されたサイド結晶成長を分類すると以下ようになる。

- ・ Pt(dmg)₂ / DTHPBQ 二層膜の場合 TYPE 2 の TYPE B

第二層材料 Pt(dmg)₂ はサイドから over-growth しない。

第二層材料 Pt(dmg)₂ の配向はアルカリハライド基板によって決まっている。

- ・ Pt(dmg)₂ / DTHXBQ 二層膜の場合 TYPE 1 の TYPE A

第二層材料 Pt(dmg)₂ はサイドから over-growth している。

第二層材料 Pt(dmg)₂ の配向は第一層結晶に決定されている。

- ・ Ni(salen) / Pt(dmg)₂ 二層膜の場合 TYPE 2 の TYPE A

第二層材料 Pt(dmgl)₂ はサイドから over-growth していない。

第二層材料 Pt(dmgl)₂ の配向(構造)が第一層結晶に大きく影響されている。

以上蒸着速度・基板温度の検証から、前述の選択性発現機構はある程度支持されるものと考えられる。しかし、その解釈を裏付ける結果はまだ十分とはいえない。例えば、実際に分子レベルの凹凸があるかどうかという観察結果が必要とされる。またこれらモデルにおいては実際に蒸着源から飛来する分子の形態(分子クラスターの大きさ)も重要である。つまり、基板上に衝突し拡散する分子が、単分子なのかそれとも二量体かそれ以上の粒子であるのかといった問題である。蒸着分子線自体を解析する試みはこれまでに研究例が非常に少なく[ref 3.2.2~5]、質量分析器を用いて直接解析する試みなども行なわれているが、分子の飛行形態そのものを解明するには至っていない。質量分析には、分子をイオン化するため、その時点でフラグメントに分離する可能性があり、飛行形態を捕捉するのは難しい。またこれらの解釈に対する検証としては、今後は他の分子系での観察および考察が必要であろうと考えられる。また、多層薄膜作製技術に非常に有用な選択的重畳結晶成長という現象を、実際の技術として応用するためには、その界面における分子レベルでの接合性、更なる多層化における成長機構の観察も一つの課題だと考えられる。いずれにせよ、選択的重畳結晶成長は分子集合の集積化の一つの方法を提案している。しかし、そのためには、ここで既に述べたように、表面形態の制御と同時に、蒸着速度、基板温度などの精密なコントロールが必要である。

3-2-6. 表面処理した基板上への蒸着

本研究において選択的重畳結晶成長の原因は下地基板表面のトポグラフによるものと推測した。そこで選択性を積極的に発現させる目的から、サイド結晶成

長が確認された $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHPBQ 二層膜について下地 DTHPBQ 基板表面をイオンスパッタリングによりエッチングし、その上に第二層分子の蒸着するという事を行なった。 $\sim 1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ の真空下で電流値 2mA で 5 秒間、窒素イオンスパッタリングを行なった結果、平滑であった結晶表面が数 nm 単位で荒れたのが確認された(FIGURE 3.2.39)。そこでこの下地 DTHPBQ 結晶を利用して、更に第二層分子である $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ の蒸着を行なったところ、下地 DTHPBQ 基板上においても $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 微結晶の成長が見られ、表面 roughness が核生成に重要である事が裏付けられた。しかし、この実験においては同時にアルカリハライド基板上においても成長が確認された(FIGURE 3.2.40)。これはイオンスパッタという手法が、アルカリハライド基板自体の表面もエッチングするため、有機基板上にのみ選択的に成長させる事ができなかったものと思われる。よって今後としては有機溶剤によるエッチングといった、有機層のみに選択的なエッチングを考慮する事も課題になると考える。

4. 結論

1. 一次元的カラム構造が期待される 7 種の有機分子系について真空蒸着薄膜を作成し、その構造、特に多形構造を解析し、形態およびエピタキシャル成長を解析した。エピタキシーについては point-on-line 整合性の有効な指針である事が確認されたが、その他に蒸着分子や基板イオンとの相互作用も重要であり、かつ一次元性カラム構造によるエピタキシャル成長の特異性も現れることを見い出した。

2. 単層薄膜の作製および観察の結果から、本研究において用いた有機材料のうち、以下の薄膜が大面積かつ平板状の結晶を与え、積層膜形成時にはその第一層として利用できる良好な表面を与える事が明かとなった。

Pt(dm_g)₂ / KCl, KBr, KI

Ni(dm_g)₂ / KCl, KBr, KI

DTHXBQ / KCl, KBr

DTHPBQ / KCl, KBr

3. 二層薄膜の作製および観察の結果から、以下の材料の組み合わせ、積層順序および基板温度により、三種類の積層様式が確認された。またサイド結晶成長については、サイド核形成後に起こる結晶成長のタイプにより、更に三つに分類される事が確認された。

-選択的重畳結晶成長-

DTHPBQ / Pt(dm_g)₂, DTHXBQ / Pt(dm_g)₂, DTHXBQ / Ni(dm_g)₂

-サイド結晶成長-

TYPE 1+TYPE A : サイド核形成後第一層結晶上にも over-growth

第二層結晶の配向は第一層結晶が影響

$\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHXBQ

TYPE 2+TYPE A : サイド核形成後第一層結晶上に over-growth しない

第二層結晶の配向は基板結晶が影響

$\text{Pt}(\text{dmg})_2$ / DTHXBQ

TYPE 2+TYPE B : サイド核形成後第一層結晶上に over-growth しない

第二層結晶の配向は第一層結晶が影響

$\text{Ni}(\text{salen})$ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ (基板温度 : 70)

-ランダム結晶成長-

$\text{Pt}(\text{dpg})_2$ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$, $\text{Ni}(\text{salen})$ / $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ (基板温度 : 室温)

4. 結晶成長三様式の分類から、選択的重畳結晶成長の可否を決定する因子として、異種材料間の格子整合性、第一層結晶の表面トポグラフィックな効果、蒸着速度、基板温度等が重要な因子である事がわかった。これらの因子を選択、制御することで、選択的重畳結晶成長が DTHPBQ と $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 、DTHXBQ と $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 、DTHXBQ と $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ の場合に実現できた。

謝辞

本研究において、熱心な御指導を頂いた小林隆史教授、磯田正二助教授に対し深く感謝致します。また、研究室内の討論の場において、貴重な御意見、御指導を頂いた小川哲也博士、根本隆博士、森口作美氏に感謝申し上げます。本研究で用いた $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ は鎌田俊英博士(工業技術院物質工学工業技術研究所)より、 DTHXBQ は松岡賢教授(京都女子大学)より、 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ は城谷一民教授(室蘭工業大学)よりご提供いただきました。また一部結晶構造解析データを久保埜公二博士(大阪教育大学)より御提供いただきました。これらの方々に大変お世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。紫外可視-近赤外分光装置による測定をさせて頂いた佐藤直樹教授(京都大学化学研究所)に感謝致しますと同時に、選択的重畳結晶成長に関して御議論いただき、このような特殊な成長様式の命名にお知恵をお借りしました事に深くお礼申し上げます。最後に、数々の御協力を頂いた結晶化学分科の皆さんに心から感謝致します。

参考文献

第一章

- [1.1.1] Y. Wada; T. Uda, M. I. Lutwyche, S. Kondo and S. Heike, *J. Appl. Phys.*, **74**, 7321 (1993)
- [1.1.2] R. W. Keyes; *Physics Today*, **45**, 42(1992)
- [1.2.1] A. Aviram and M. A. Ratner; *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974)
- [1.2.2] T. Osa and M. Fujihira; *Nature*, **264**, 349 (1976)
- [1.2.3] F. L. Carter (Ed.); *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York, (1982)
- [1.2.4] A. Kobayashi, F. Grey, R. S. Williams and M. Aono; *Science*, **259**, 1724 (1993)
- [1.2.5] 薄膜作製ハンドブック ; 応用物理学会 / 薄膜・表面物理分科会編 , 共立出版 (1991)
- [1.2.6] M. Fujitsuka, R. Nakahara, T. Iyoda, T. Shimidzu and H. Tsuchiya; *J. Appl. Phys.*, **74**(2), 15 (1993)
- [1.2.7] Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima and K.Yoshino; *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1871 (1993)
- [1.2.8] Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima and K.Yoshino; *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3250 (1993)
- [1.2.9] Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta and S.Numata; *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2098 (1993)
- [1.2.10] F. F. So, S. R. Forrest, Y. Q. Shi and W. H. Steier; *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 674 (1990)
- [1.2.11] F. F. So and S. R. Forrest; *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2649 (1991)
- [1.2.12] T. Nonaka, Y. Mori, N. Nagai, T. Matsunobe, Y. Nagawa, M. Saeda, T. Takahagi and A.Ishitani; *J. Appl. Phys.*, **73**, 2826 (1993)
- [1.2.13] T. Nonaka, Y. Mori, N. Nagai, Y. Nagawa, M. Saeda, T. Takahagi and A.Ishitani; *Tihin Solid Films*, **239**, 214 (1994)
- [1.2.14] P. E. Burrows and S. R. Forrest; *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3102 (1993)
- [1.2.15] H. Akimichi, T. Inoshita, S. Hotta, H. Noge and H. Sakaki; *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3158(1993)

- [1.2.16] J. Takada, H. Awaji, M.Koshioka, W. A. Navin, M. Imanishi and N. Fukada; *J. Appl. Phys.*, **75**, 4055 (1994)
- [1.2.17] 鍛冶弘一 , 倪静萍 , 柳久雄 , 上田裕清 ; 信学技報 , OME97-60 (1997)
- [1.2.18] T. Morioka, H. Tada and A. Koma; *J. Appl. Phys.*, **73**, 2207 (1993)
- [1.2.19] 大森裕 , 吉野勝美 ; M&BE , **6**(1) , 2 (1995))
- [1.3.1] 有賀克彦 ; 化学と工業 , **52**(7) , 853 (1999)
- [1.3.2] R. K. Iler; *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 569 (1966)
- [1.3.3] G. Decher *et al.*; *Thin Solid Films*, **244**, 772 (1994)
- [1.3.4] M. Sano *et al.*; *Rev. Mater. Sci.*; **26**, 153 (1996)
- [1.3.5] K. Blodgett; *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935)
- [1.3.6] 源間信弘 , 東実 ; 表面化学 , 11(4) , 229 (1990)
- [1.3.7] 新実験化学講座 18 -界面とコロイド- , 日本化学会編 , 丸善 (1997)
- [1.3.8] 伝導性低次元物質の化学 , 化学総説 **42**
- [1.3.9] 小林昭子 ; 日本結晶学会誌 , **41** , 236 (1999)
- [1.3.10] R. H. Blessing and P. Coppens; *Solid State Commun.*, **15**, 215 (1974)
- [1.3.11] A. J. Schultz, G. D. Stucky, R. H. Blessing and P. Coppens; *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3194 (1976)
- [1.3.12] K. Krogmann and H. D. Hausen; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **358**, 67(1968)
- [1.3.13] H. Shirakawa, T. Ito and S. Ikeda; *Polym. J.*, **4**, 460 (1973)
- [1.3.14] H. Shirakawa and S. Ikeda; *Polym. J.*, **2**, 231 (1971)
- [1.3.15] T. Kamata, H. Kambayashi, S. Kubota, T. Fukaya, H. Matsuda, F. Mizukami and T. Uchida; *Nonlinear Optics*, **15**, 255 (1996)
- [1.3.16] T. Kamata, T. Fukaya, T. Kodzasa, H. Matsuda, F. Mizukami, M. Tachiya, R. Ishikawa and T. Uchida; *Nonlinear Optics*, **13**, 31 (1995)
- [1.3.17] T. Kamata, S. Curan, S. Roth, T. Fukaya, H. Matsuda and F. Mizukami; *Synthetic Metals*, **83**, 267 (1996)
- [1.3.18] T. Kamata, T. Fukaya, M. Mizuno, H. Matsuda and F. Mizukami; *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 194 (1994)

- [1.3.19] E. V. Keuren, H. Matsuda, T. Kamata, T. Fukaya and F. Mizukami; *Nonlinear Optics*, **15**, 279 (1996)
- [1.3.20] T. Kamata, T. Fukaya, H. Matsuda, F. Mizukami, M. Tachiya, R. Ishikawa and T. Uchida; *J. Phys. Chem.*, **99**, 13239 (1995)
- [1.3.21] Y. Ohashi, I. Hanazaki and S. Nagakura; *Inorg. Chem.*, **9**, 2551 (1970)
- [1.3.22] T. W. Thomas and E. Underhill; *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 99 (1972)
- [1.3.23] J. W. Matthews, "Epitaxial Growth" Part A, Academic Press (1975)
- [1.3.24] 表面科学の基礎と応用 ; 日本表面科学会編, NTS (1991)
- [1.3.25] M. Volmer *et al.*; *Z. Phys. Chem.*, **119**, 205 (1926)
- [1.3.26] F. C. Frank *et al.*; *Proc. Roy. Soc.*, **A198**, 205 (1949)
- [1.3.27] F. C. Frank *et al.*; *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 125 (1949)
- [1.3.28] I. N. Stranski *et al.*; *Proc. Roy. Soc.*, **A198**, 216 (1949)
- [1.3.29] J. H. van der Merwe *et al.*; *Proc. Roy. Soc.*, **A63**, 616 (1950)
- [1.3.30] E. Bauer *et al.*; *Thin Solid Films*, **12**, 167 (1972)
- [1.3.31] S. R. Forrest; *Chem. Rev.*, **97**, 1793 (1997)
- [1.3.32] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata and T. Kobayashi; *J. Appl. Phys.*, **76**, 4113 (1994)
- [1.3.33] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata and T. Kobayashi; *Hyoumen Kagaku*, **16**(11), 26 (1995)
- [1.3.34] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata and T. Kobayashi; *J. Cryst. Growth*, **146**, 636 (1994)
- [1.3.35] S. Irie, A. Hoshino, K. Kuwamoto, S. Isoda, M. J. Miles and T. Kobayashi; *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, 310 (1997)
- [1.3.36] K. Okuyama, K. Tada and S. Ohshima; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(8), 1808 (1991)
- [1.3.37] A. Sekiguchi, K. Pasztor, N. Shimo and H. Masuhara; *Appl. Phys. Lett.*, **59**(19), 2466 (1991)
- [1.3.38] A. Suzuki, T. Shimada and A. Koma; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L254 (1996)
- [1.3.39] S. Isoda, A. Hoshino, N. Asaka, H. Kurata and T. Kobayashi; *J. Cryst. Growth*, **115**, 388 (1991)
- [1.3.40] 磯田正二 , 小林隆史 ; 日本接着学会誌 , **28**(4) , 157 (1992)
- [1.3.41] S. Isoda, S. Hashimoto, T. Ito, A. Hoshino and T. Kobayashi; *Macromol. Symp.*, **87**, 45

(1994)

- [1.3.42] S. Isoda, A. Hoshino and T. Kobayashi; *Chemistry of Functional Dyes*, **2**, 252 (1993)
- [1.3.43] S. Isoda, I. Kubo, A. Hoshino and T. Kobayashi; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **218**, 195 (1992)

第二章

- [2.1.1] T. Fukaya, Y. Nezu, T. Kamata and T. Uchida; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **286**, 287 (1996)
- [2.1.2] 山本薫, 鎌田俊英, 八瀬清志, 吉田郵司, 深谷俊夫, 水上富士夫, 太田俊明; 信学技報, OME96-5 (1996)
- [2.1.3] 鎌田俊英; 応用物理, **66**(10), 1107 (1997)
- [2.1.4] 鎌田俊英, 小笹健仁, 牛島洋史, 八瀬清志, 山本薫, 太田俊明; 信学技報, OME99-62 (1999)
- [2.1.5] I. Shirotani, Tatsuya Kudo, N. Sato, H. Yamochi and G. Saito; *J. Mater. Chem.*, **5**(9), 1357 (1995)
- [2.1.6] I. Shirotani, K. Takaeda and F. Onuma; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **285**, 119 (1996)
- [2.1.7] 城谷一民, 武田圭生; 豊田研究報告, **51**, 31 (1998)
- [2.1.8] M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro, P. A. Christensen and A. R. Hillman; *Inorg. Chem.*, **36**, 4919 (1997)
- [2.1.9] L. Mao, Y. Tian, G. Shi, H. Liu, L. Jin, K. Yamamoto, S. Tao and J. Jin; *Analytical Letters*, **31**(12), 1991 (1998)
- [2.1.10] M. Matsuoka, A. Oshida, A. Mizoguchi, Y. Hattori and A. Nishimura; *Nonlinear Optics*, **10**, 109 (1995)
- [2.1.11] M. S. Hussain, B. E. V. Salinas and E. O. Schelemper; *Acta. Crst.*, **B35**, 628 (1979)
- [2.1.12] L. E. Godycki and R. E. Rundle; *Acta. Cryst.*, **6**, 487 (1953)
- [2.1.13] J. S. Miller and S. Z. Goldberg; *Inorg. Chem.*, **14**, 2294 (1975)
- [2.1.14] M. Megnamisi-Belombe; *J. Solid. State. Chem.*, **27**, 389 (1979)
- [2.1.15] A. G. Manfredo and C. Guastini; *Acta. Cryst.*, **C39**, 863 (1983)
- [2.1.16] K. Takagi, A. Mizuno, A. Iwamoto, M. Furusyo and M. Matsuoka; *Dyes and Pigments*, **36**(1), 35 (1998)

- [2.1.17] 久保埜公二 ; 未発表データ
- [2.5.1] N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi; *Chemica Scripta.*, **14**, 47 (1979)
- [2.5.2] T. Kobayashi and S. Isoda; *J. Mater. Chem.*, **3**(1), 1 (1993)
- [2.5.3] J. M. Cowley and A. F. Moodoe; *Acta Crystallogr.*, **10**, 609 (1957)
- [2.7.1] I. Shirotani, N. Minobe, Y. Ohtsuki, H. Yamochi and G. Saito; *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 231 (1988)

第三章

- [3.1.1] 鎌田俊英; 日本化学会コロイドと界面化学部会ニュースレター, **23**(1), 2 (1998)
- [3.1.2] S. Isoda, M. Tsujimoto, K. Yoshida, T. Kobayashi and T. Kamata; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 15 (1998)
- [3.1.3] H. Yersin, G. Gliemann and G. Gliemann; *Solid State Commun.*, **21**, 915 (1977)
- [3.2.1] J. L. Hoard, G. H. Cohen and M. D. Glick; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1992 (1967)
- [3.2.2] Y. Takahashi, K. Matsuzaki, M. Iijima, E. Fukada, S. Tsukahara, Y. Murakami and A. Maesono; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L875 (1993)
- [3.2.3] K. Yase, Y. Takahashi, N. Ara-Kato and A. Kawazu; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 636 (1995)
- [3.2.4] K. Yase and Y. Yoshida; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3903 (1995)
- [3.2.5] K. Yase, Y. Yoshida, T. Uno and N. Okui; *Jpn. J. Cryst. Growth*, **166**, 942 (1996)

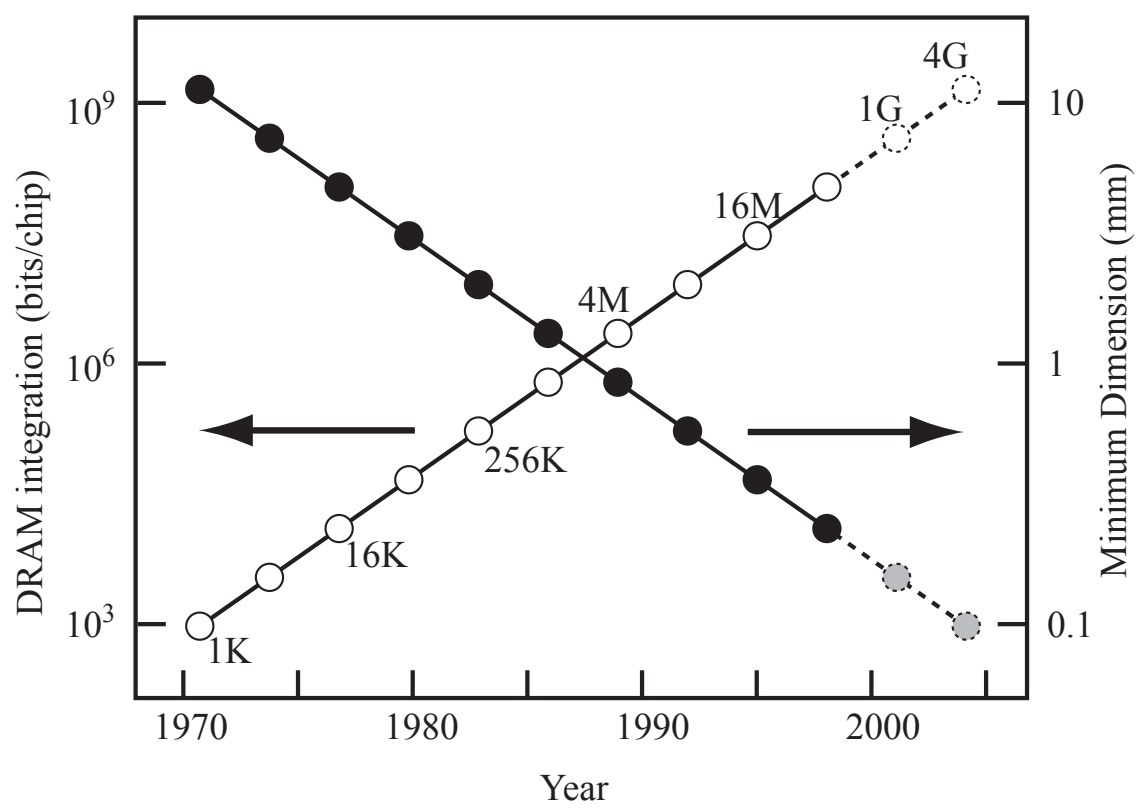
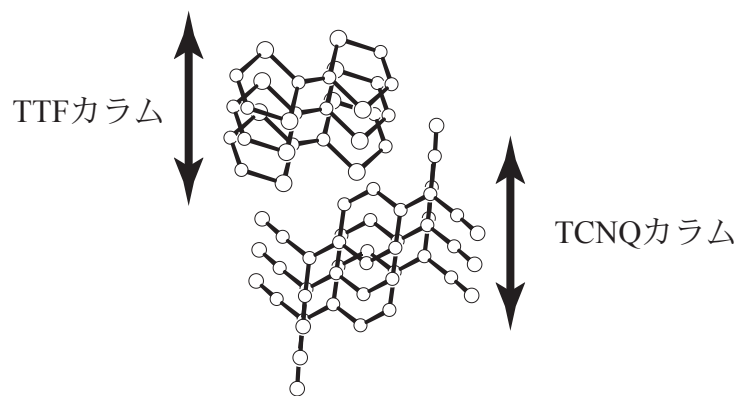
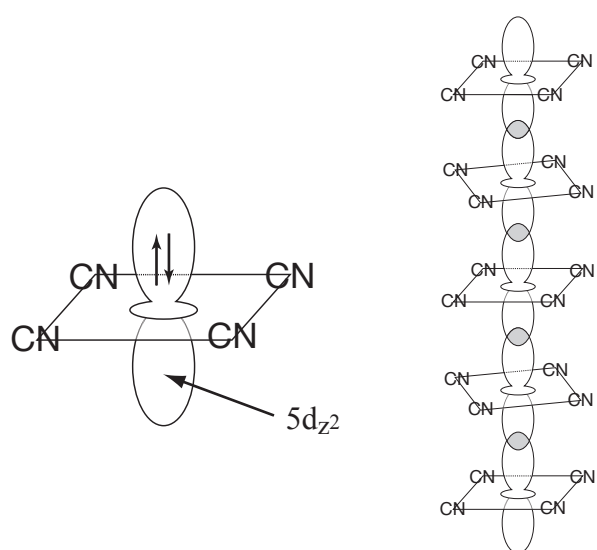


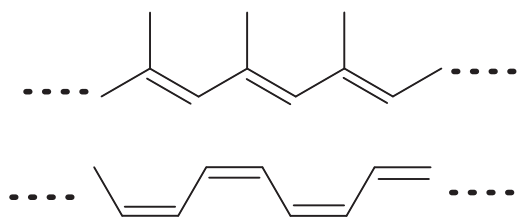
FIGURE 1.1.1 最小加工寸法と集積度を尺度として示したMOS-ICの進歩 [ref. 1.1.1]



(a)TTF-TCNQ錯体



(b)マグナス塩 (KCP)
 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



(c)ポリアセチレン

FIGURE 1.3.1 一次元的電子系材料の例

- (a) π 電子系スタック型
- (b) d 電子系スタック型
- (c) π 共役系

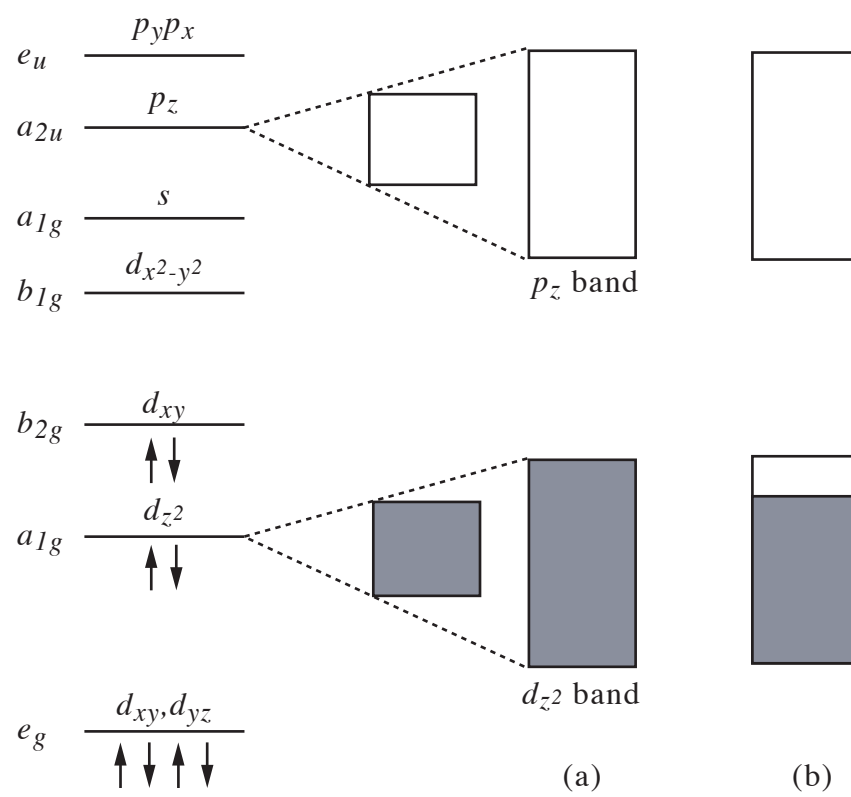


FIGURE 1.3.2 d⁸金属錯体のバンド形成の模式図
(a)金属間距離の減少、(b)部分酸化

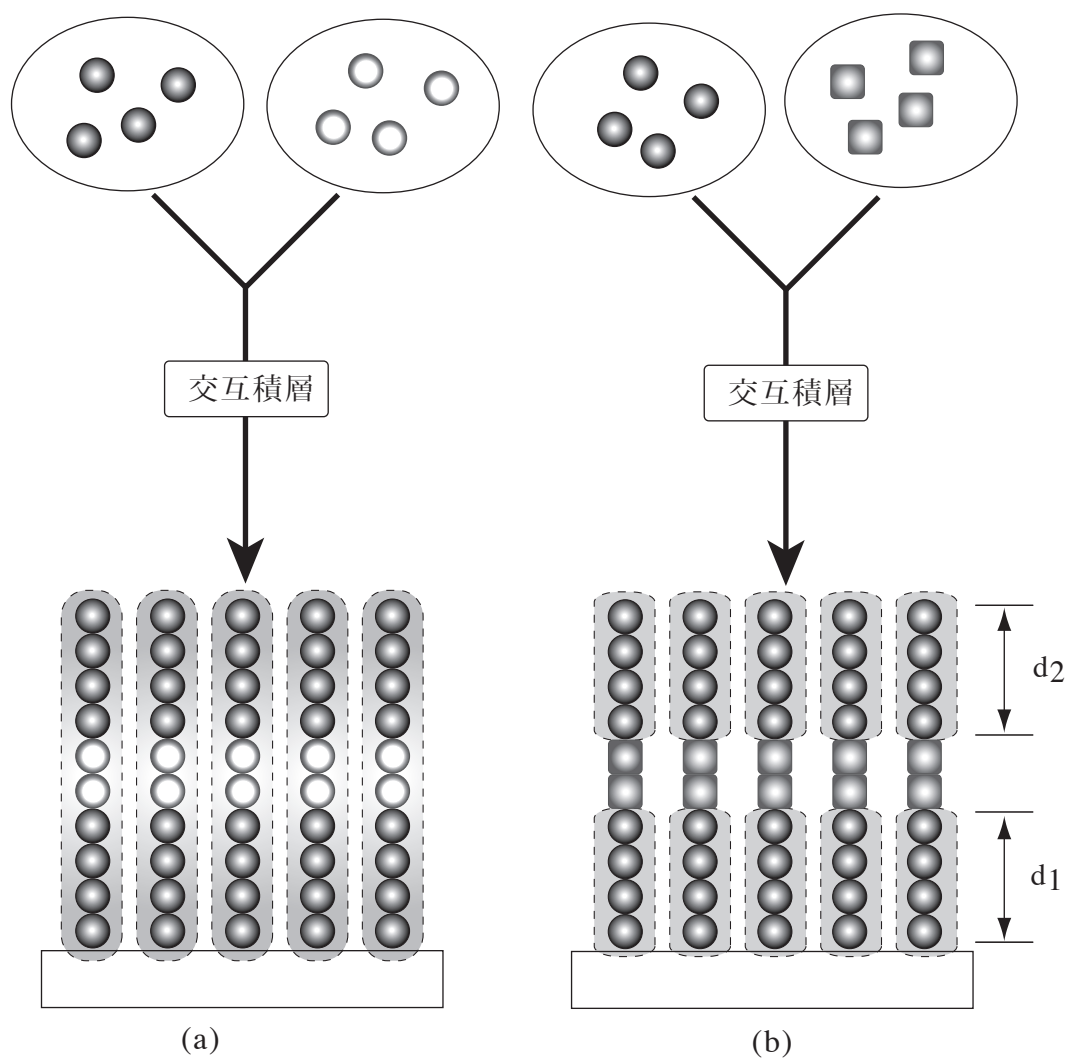


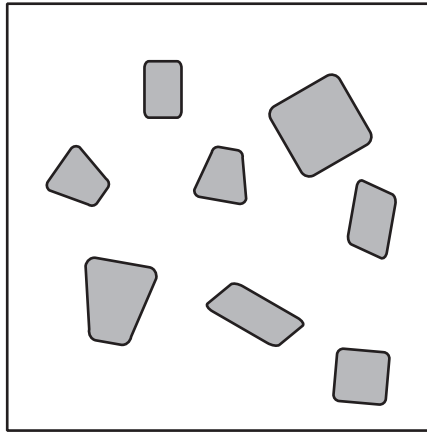
FIGURE 1.3.3 1次元超格子の設計指針

(a)互いに1次元電子系を形成する異種材料間の交互積層

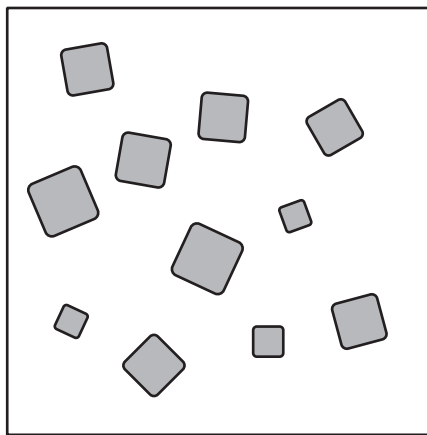
- ・電子系内に導入する分子の種類、割合によって様々な組成の電子系を構築可能。

(b)互いに1次元電子系を形成しない異種材料間の交互積層

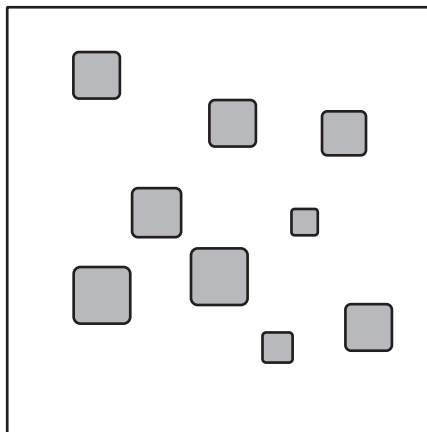
- ・それぞれの層での厚さ毎に電子系が切断されるのでそれぞれの鎖長に固有の電子特性を構築可能。



(a) random orientation



(b) texture orientation



(c) epitaxy

FIGURE 1.3.4 基板結晶とその上に成長する結晶との配向関係

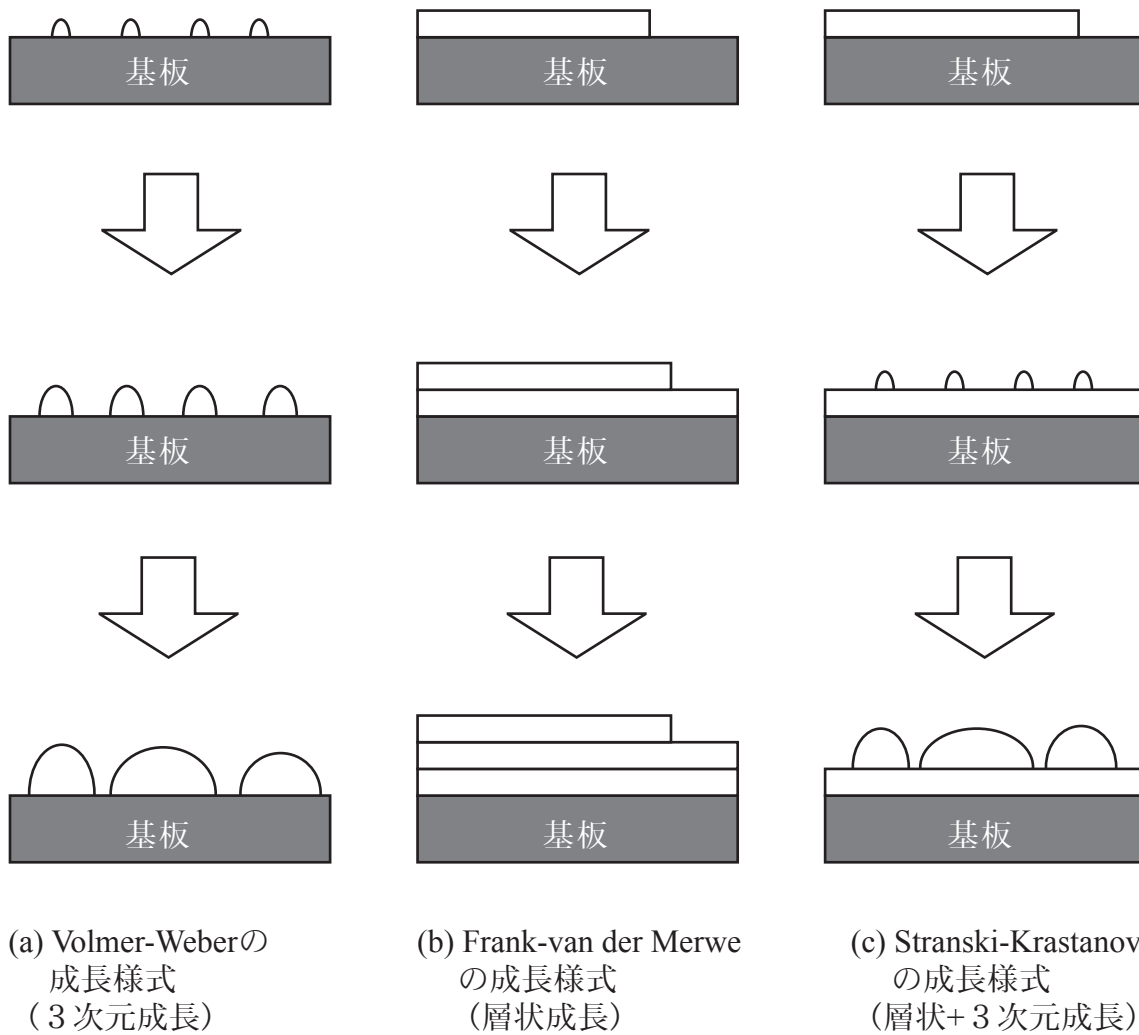


FIGURE 1.3.5 薄膜成長の三様式

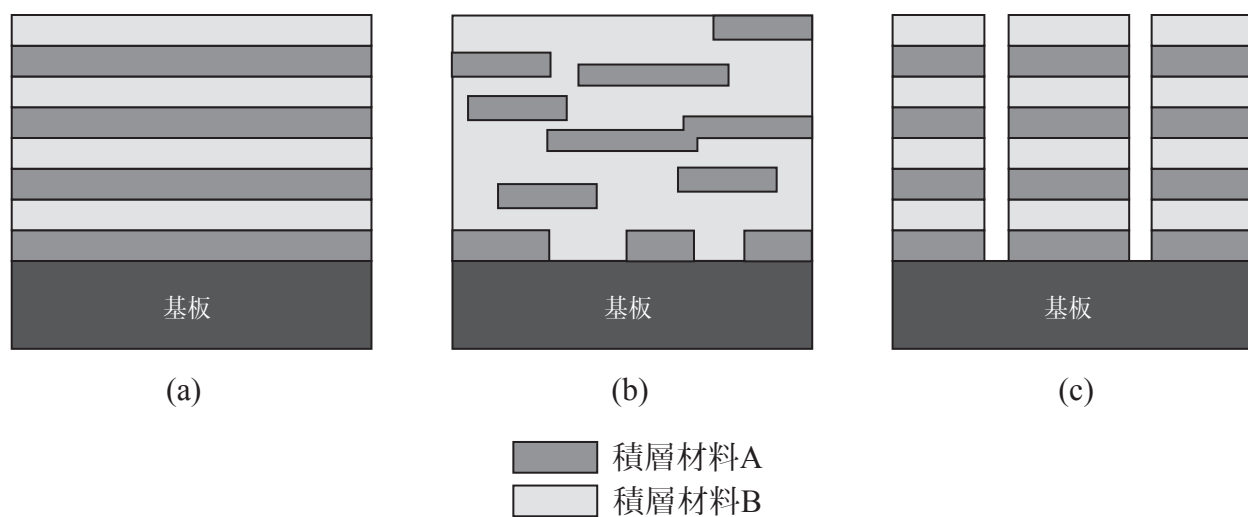
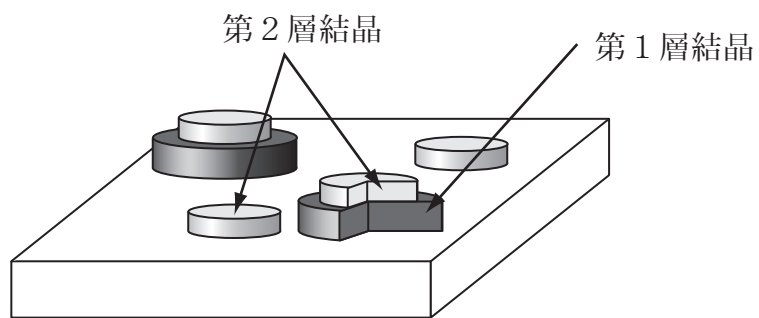
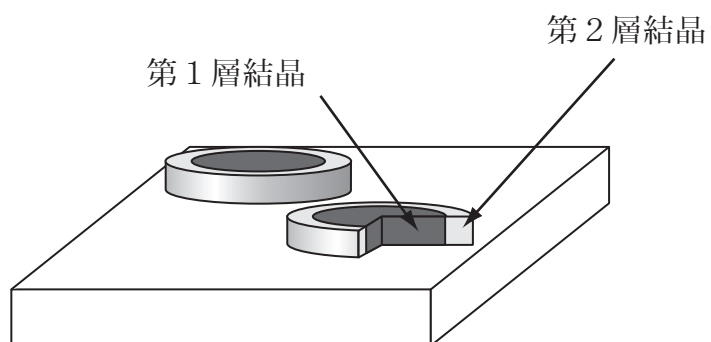


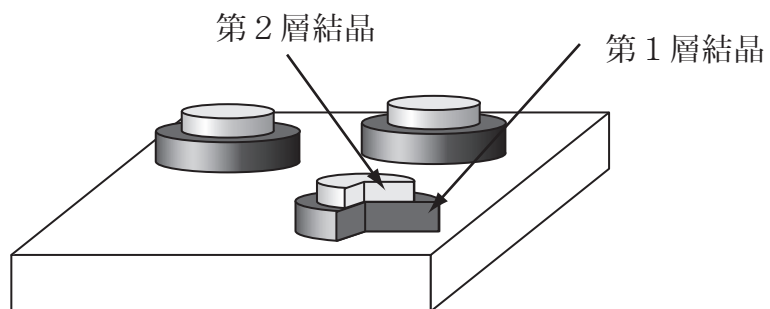
FIGURE 1.3.6 多層薄膜の積層モデル
 (a) 理想的交互積層膜
 (b) 不連続な膜の交互積層
 (c) 選択的重畳結晶成長した交互積層膜



(a)ランダム結晶成長



(b)選択的サイド結晶成長



(c)選択的重畳結晶成長

FIGURE 1.3.7 成長サイトの違いによる多層膜結晶成長モードの分類

	紀元前～19世紀	20世紀	21世紀
情報処理	<div> <div>石</div> <div>紙</div> <div>木(板)</div> <div>皮(羊皮紙等)</div> </div>	半導体	分子？
情報伝達		レーザ/ ファイバー	
情報蓄積		磁気ディスク 光ディスク	
	<div> <div>無機構造材料</div> <div>有機構造材料</div> </div>	無機機能性材料	有機機能性材料

TABLE 1.2.1 情報技術を担うデバイスの歴史的変遷

手法	特徴	膜厚	配向性 結晶性 面内:面間
キャスト法	溶液を基板上に塗布する。	~ μm	×:×
スピコート法	有機溶媒に溶解した分子を高速回転した基板上に滴下し、薄膜化する。	>100nm	×:×
電解重合法	電解により電極表面に重合膜を析出させる。	>100nm	×:×
交互積層法	静電相互作用による吸着作用を利用し。反対電荷を持つ材料溶液中に基板を交互に浸し積層する。	>2nm	×:○
化学吸着法 自己組織化法 (SAM)	基板表面と化学結合を形成する官能基を材料に導入し、化学吸着により基板上に単分子膜を形成する。 (例：金基板-チオール)	>2nm	△:○
ラングミュア-ブロッジェット法 (LB法)	水面に展開した両親媒性分子の単分子膜を基板表面に展開する。	>2nm	△:○

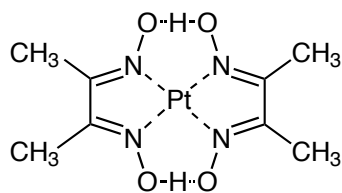
TABLE 1.2.2 有機超薄膜作製法（ウェットプロセス）

基板面内方向と面間の配向の良否を○、△および×で示した。

手法	特徴	膜厚	配向性 結晶性 面内:面間
化学気相成長法 (CVD)	装置内に反応性気体を導入し、化学反応と成膜を同時に行う。 与える活性化エネルギーの種類により、熱CVD、プラズマCVD、光CVDなどの分類がある。	>10nm	△:×
イオンプレーティング法	不活性ガスのプラズマ中で材料分子を蒸発させ基板表面に薄膜を形成する。 分子の一部はイオン化しているため基板表面での拡散が加速される。	>5nm	×:×
真空蒸着法 有機分子線エピタキシー法 (OMBE) 有機分子線蒸着法 (OMBD)	真空中で分子を蒸発・昇華させて基板上に膜を成長させる。特に高真空中 ($10^{-8}\sim 10^{-10}$ Torr) で行なう場合には有機分子線蒸着と呼ばれたり、更にエピタキシーを利用して有機分子線エピタキシー法などと呼ばれる事もある。	>2nm	○:○
クラスターイオンビーム法 (ICB)	蒸発した分子をクラスター化し、電子ビームにより電荷を与えて加速し、基板表面での分子の拡散を増加させる。	>2nm	△:△

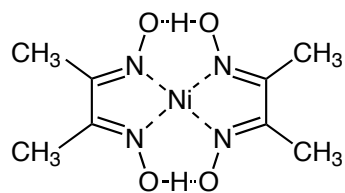
TABLE 1.2.3 有機超薄膜作製法（ドライプロセス）

基板面内方向と面間の配向の良否を○、△および×で示した。



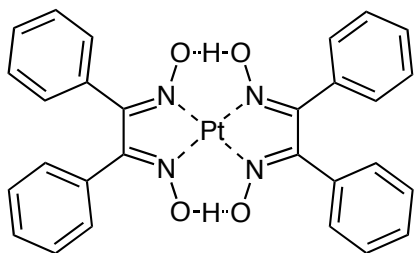
bis(1,4-dimethylglyoximato)platinum(II)

Pt(dmg)₂



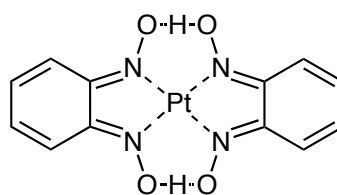
bis(1,4-dimethylglyoximato)nickel(II)

Ni(dmg)₂



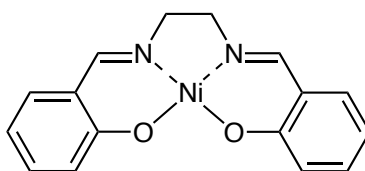
bis(1,4-diphenylglyoximato)platinum(II)

Pt(dpg)₂



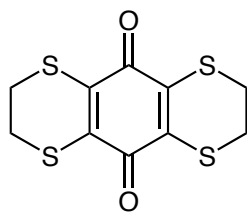
Bis(1,2-benzoquinonedioximato)platinum(II)

Pt(bqd)₂



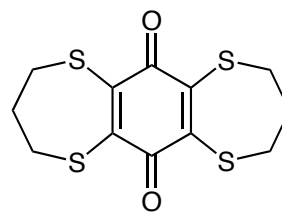
N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediaminonickel(II)

Ni(salen)



bis(1,4-dithiacyclohexano)[2,3-b,2',3'-e]-
1,4-benzoquinone

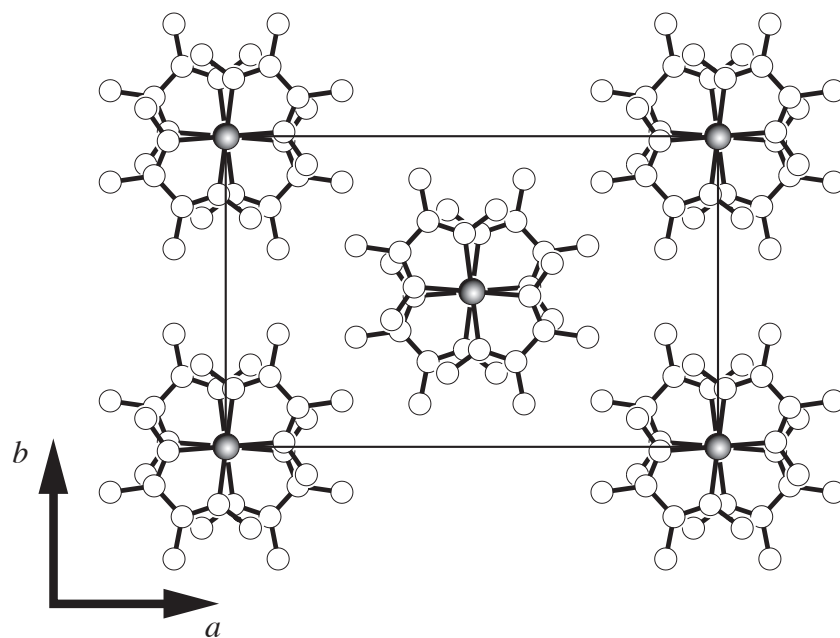
DTHXBQ



bis(1,4-dithiacycloheptano)[2,3-b,2',3'-e]-
1,4-benzoquinone

DTHPBQ

FIGURE 2.1.1 本研究用いた有機材料の分子構造と省略名



斜方晶 (空間群:*Ibam*)

$a=1.6821$ nm

$b=1.0558$ nm

$c=0.6513$ nm

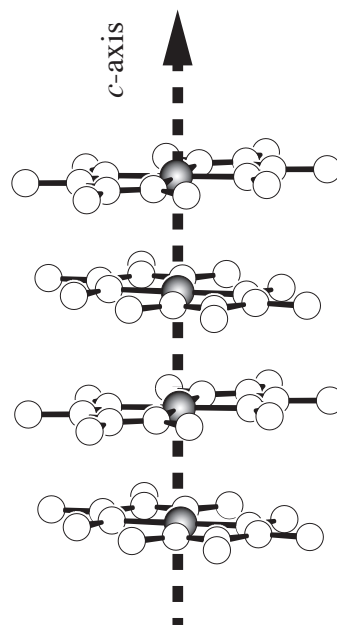


FIGURE 2.1.2 $\text{Pt}(\text{dmga})_2$ の結晶構造 [ref. 2.1.11]

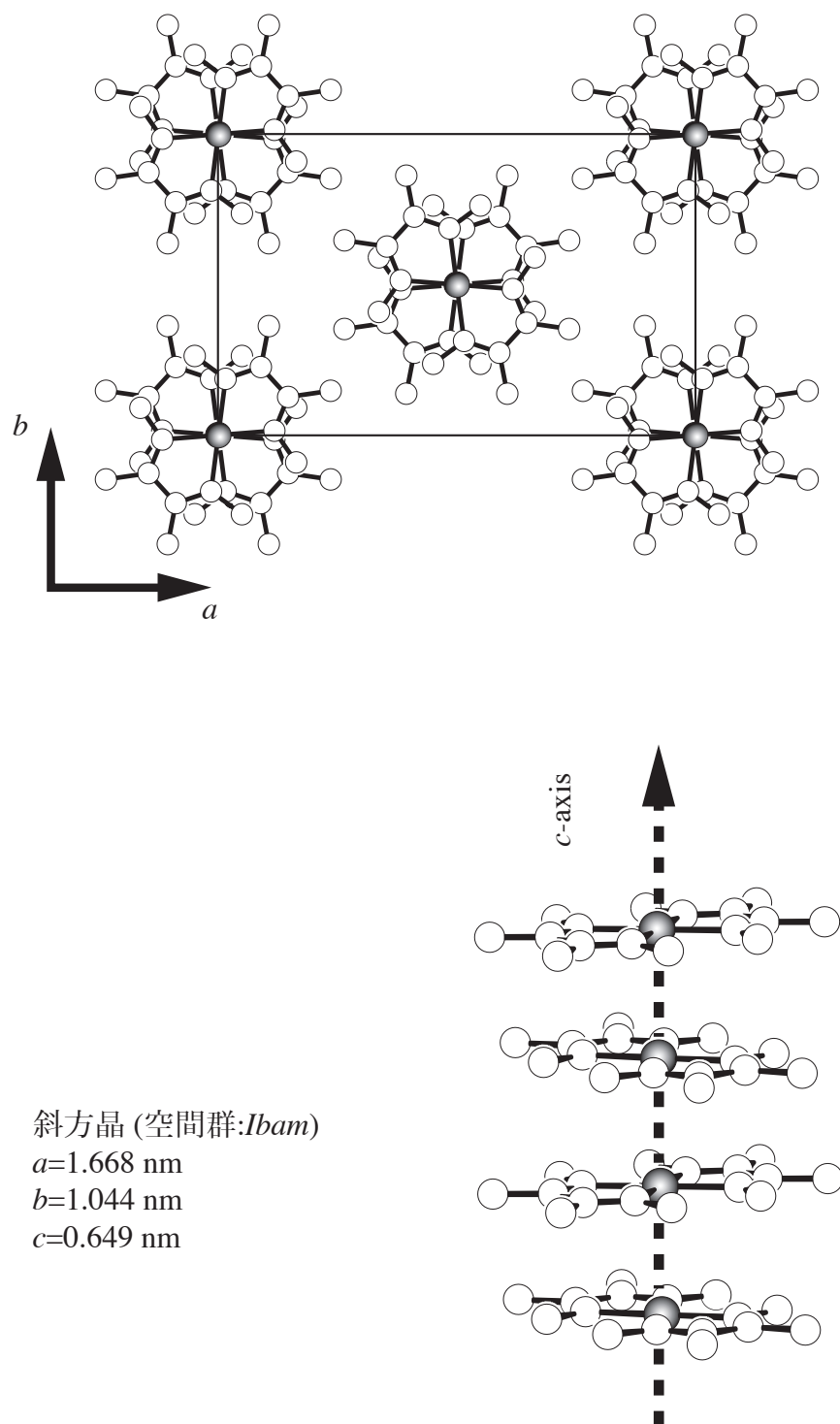
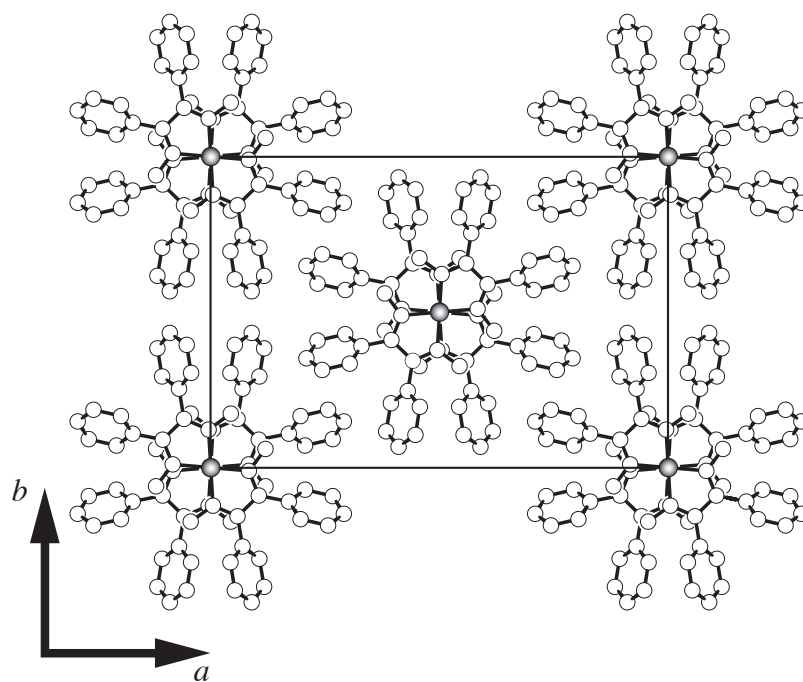


FIGURE 2.1.3 Ni(dmga)₂の結晶構造 [ref. 2.1.12]



斜方晶 (空間群: $Iba2$)
 $a=2.273$ nm
 $b=1.54$ nm
 $c=0.699$ nm

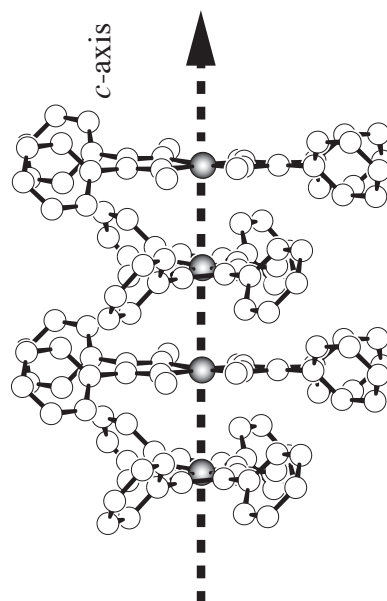


FIGURE 2.1.4 $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ の結晶構造 [ref. 2.1.13]

(red-phase : バルク結晶)

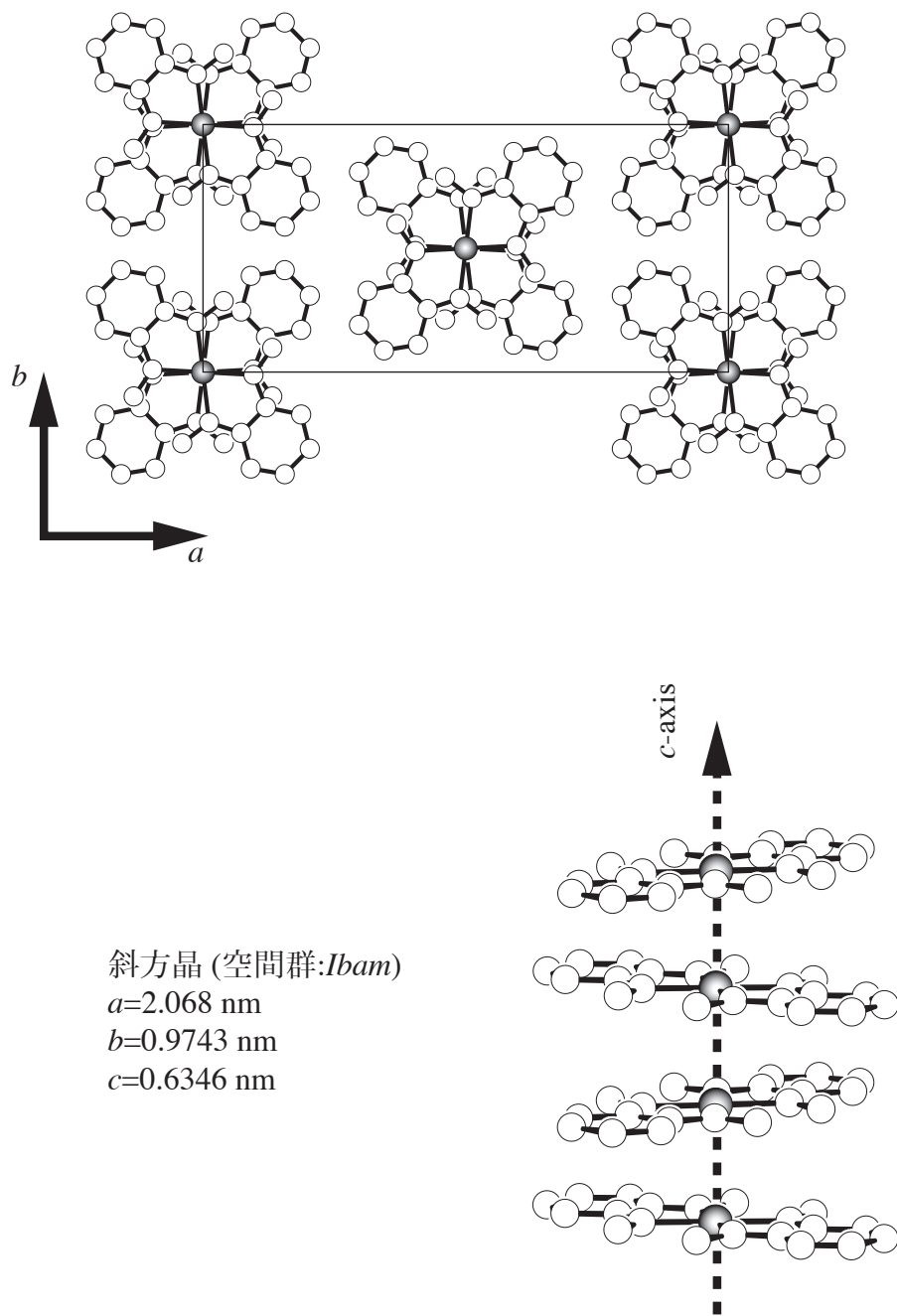
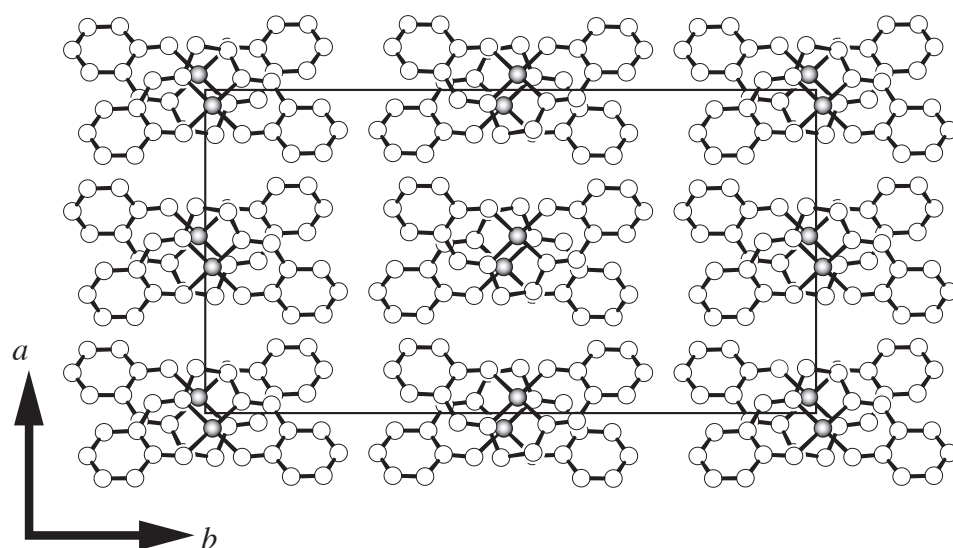


FIGURE 2.1.5 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の結晶構造 [ref. 2.1.14]

(α -form : バルク結晶)



斜方晶 (空間群: $Pbca$)

$a=1.3831$ nm

$b=2.6155$ nm

$c=0.7482$ nm

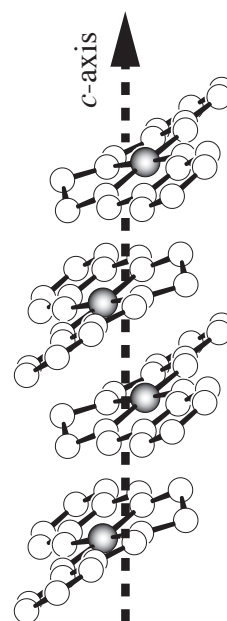


FIGURE 2.1.6 Ni(salen)の結晶構造 [ref. 2.1.15]

(α -form : バルク結晶)

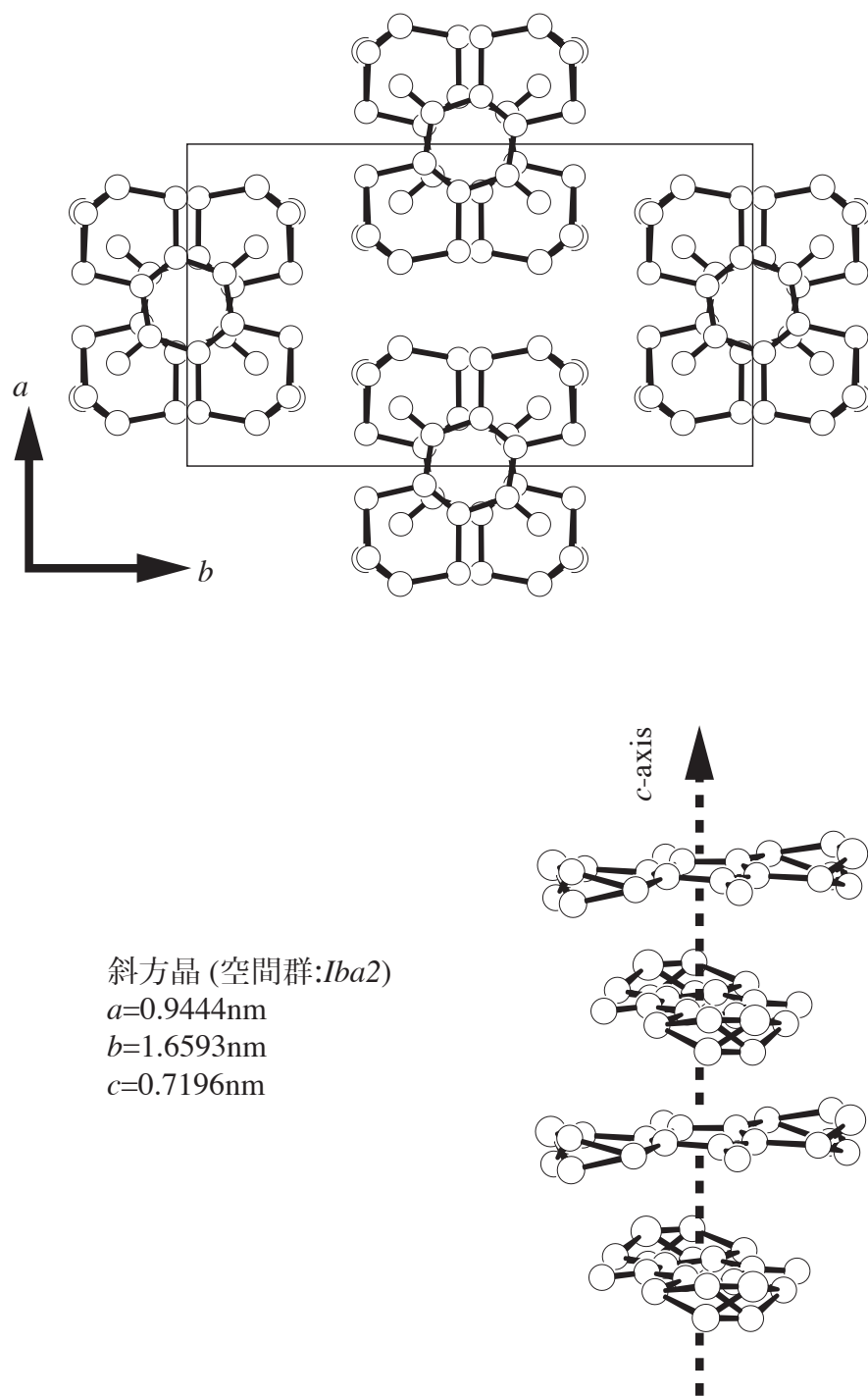


FIGURE 2.1.7 DTHXBQの結晶構造 [ref. 2.1.16]

(α -form : バルク結晶)

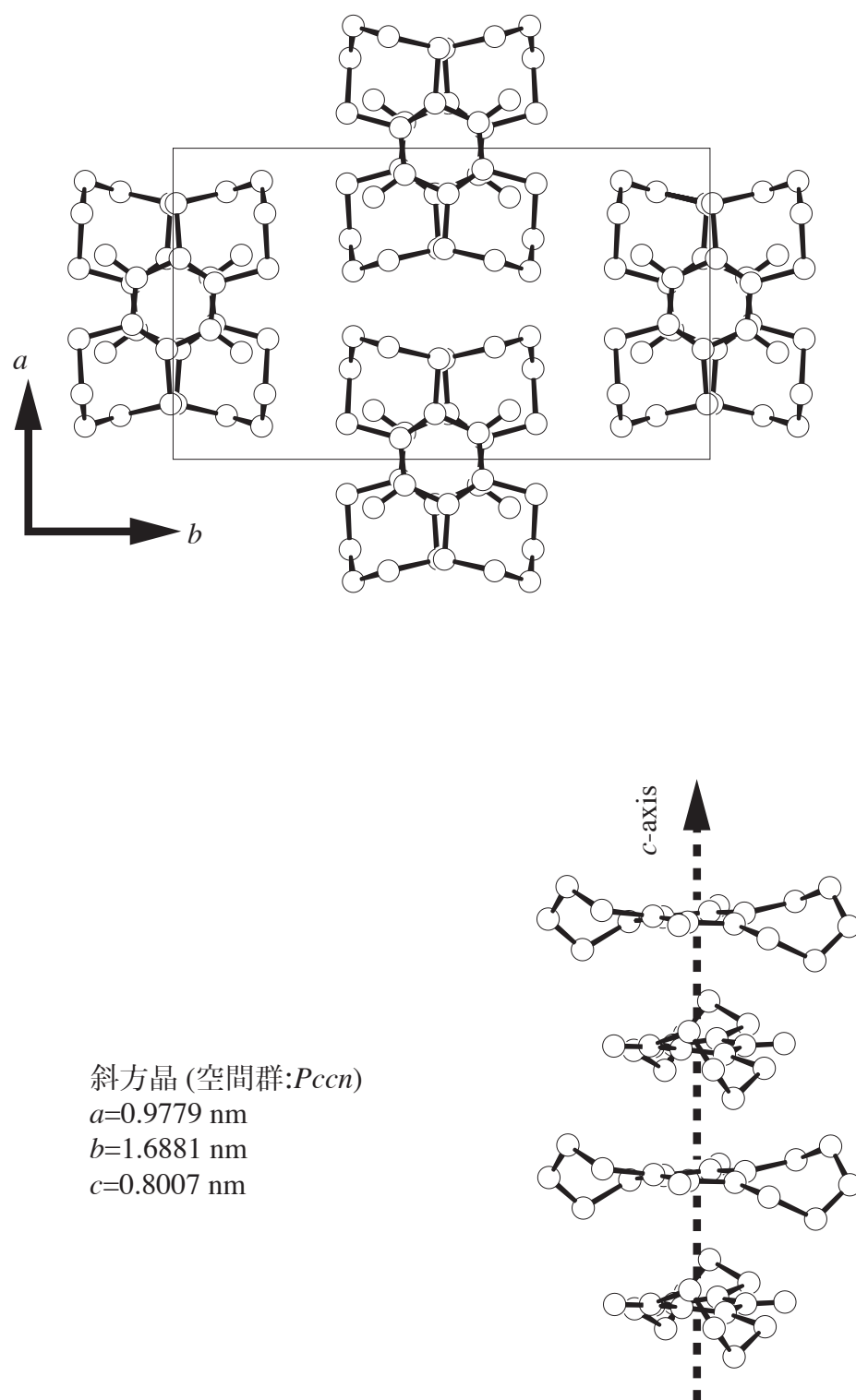


FIGURE 2.1.8 DTHPBQの結晶構造 [ref.2.1.17]

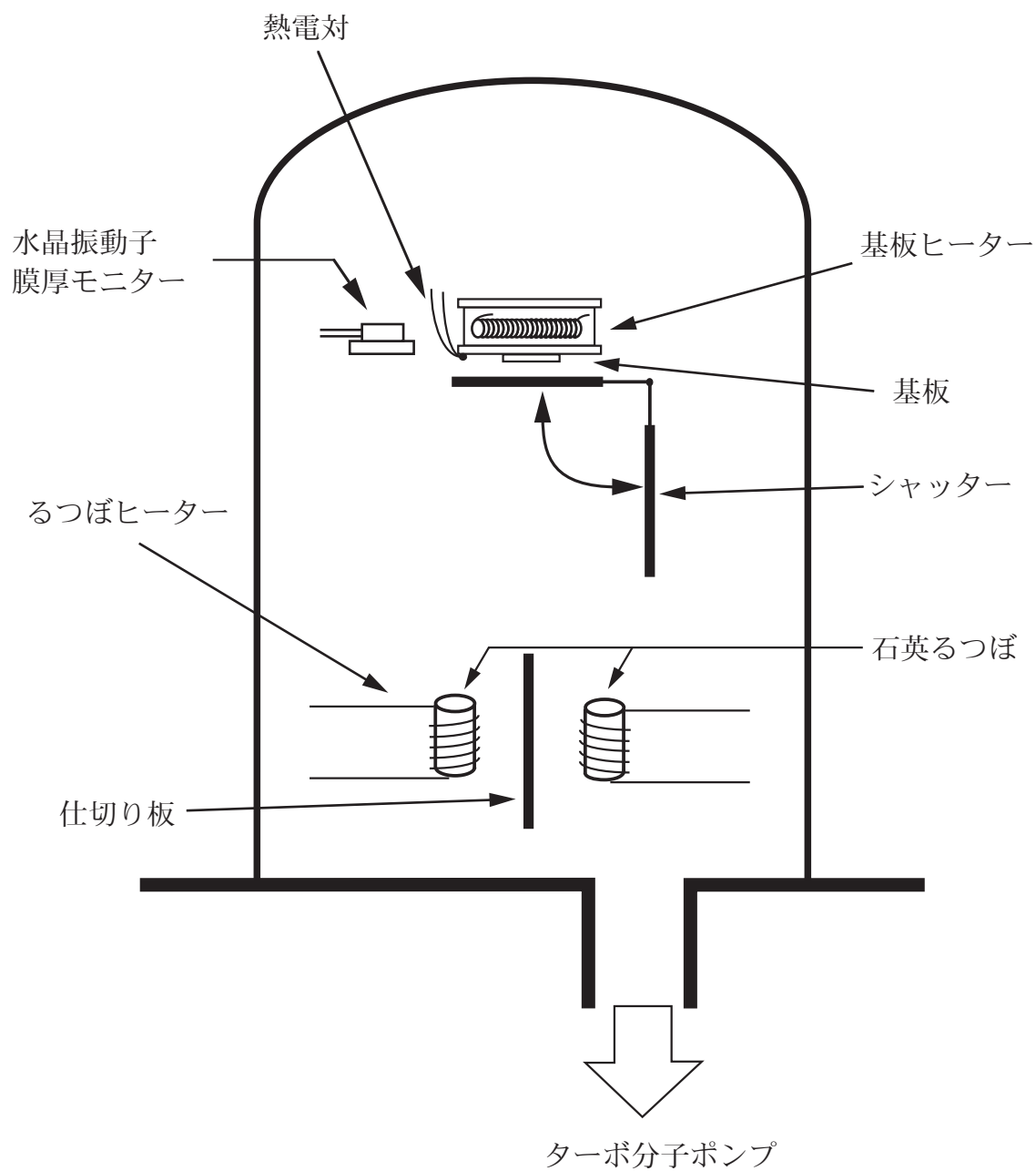


FIGURE 2.2.1 真空蒸着装置概略図

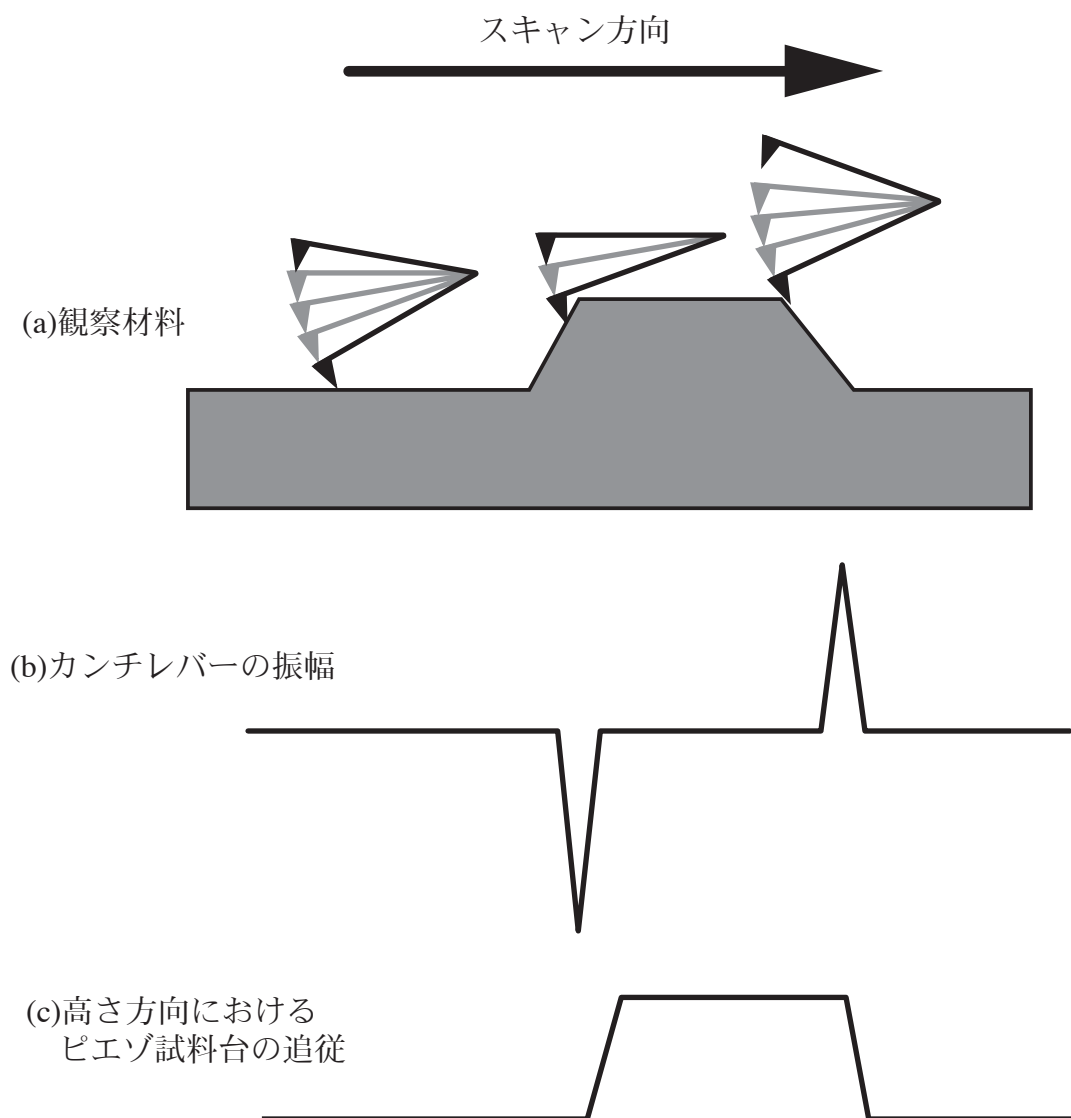


FIGURE 2.3.1 タッピング・モードAFMの測定原理

スキャン中、カンチレバーの振幅が一定になるようにピエゾ試料台が高さ方向において追従し、その変化がトポ像として測定される。

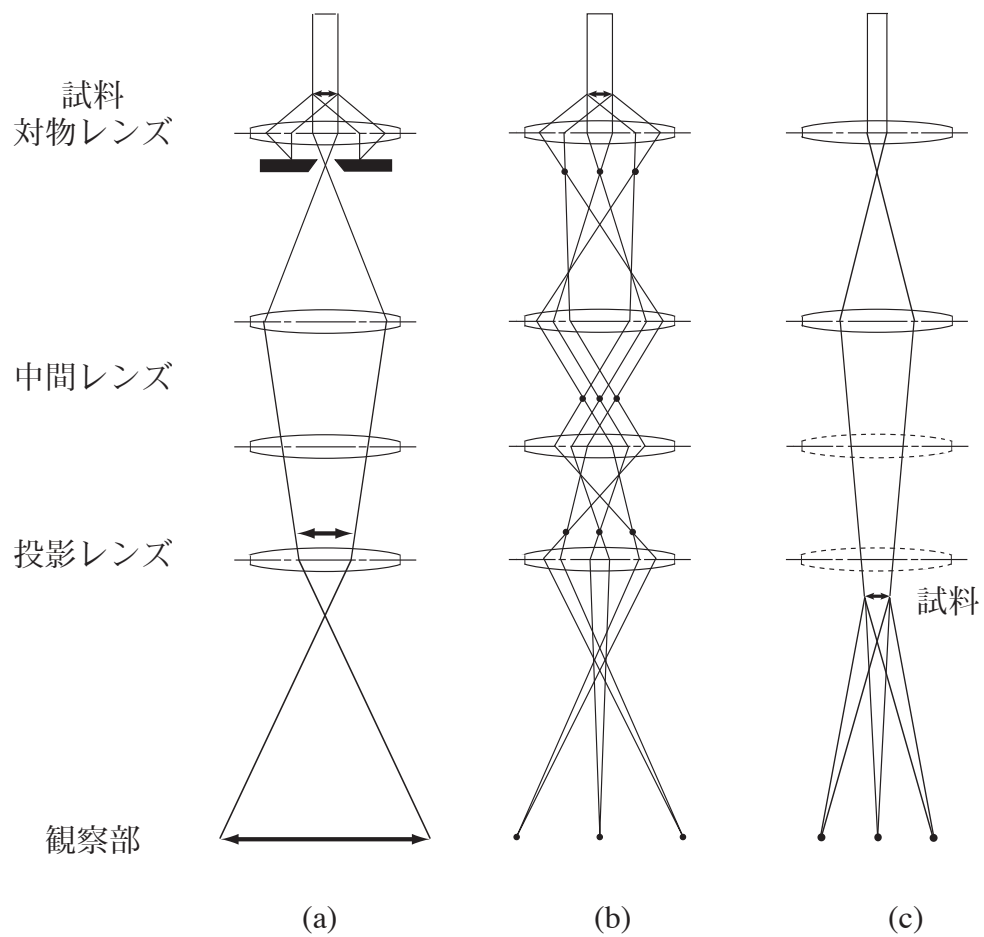


FIGURE 2.5.1 透過型電子顕微鏡の3つのモードにおける光路図

- (a) 拡大像観察 (高分解能像観察)
- (b) 制限視野電子線回折 (SAED)
- (c) 高分解能電子線回折 (HRED)

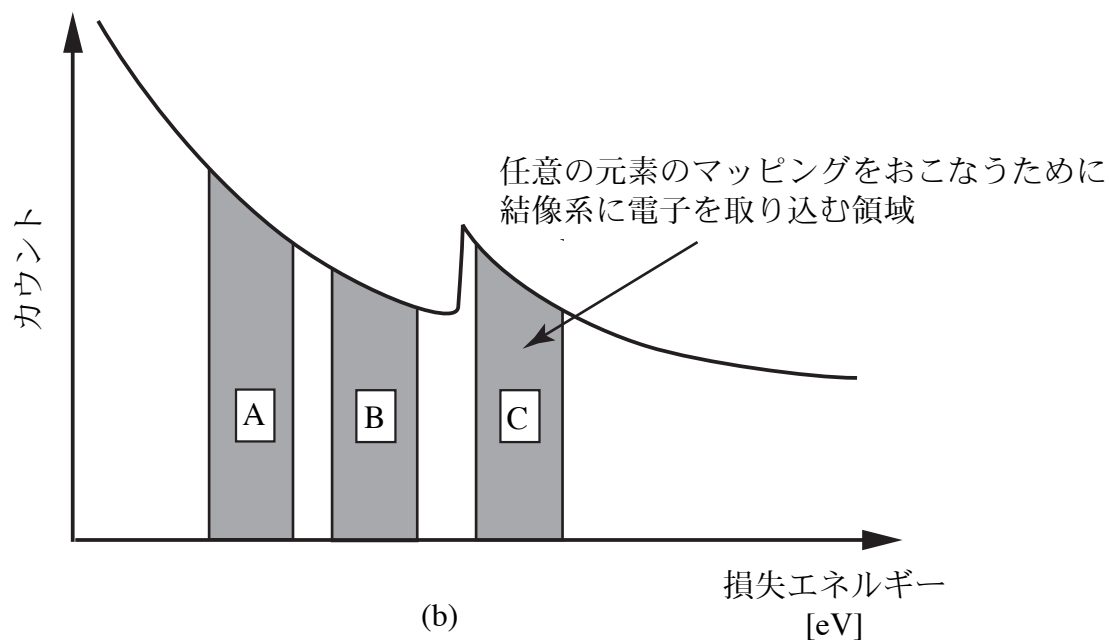
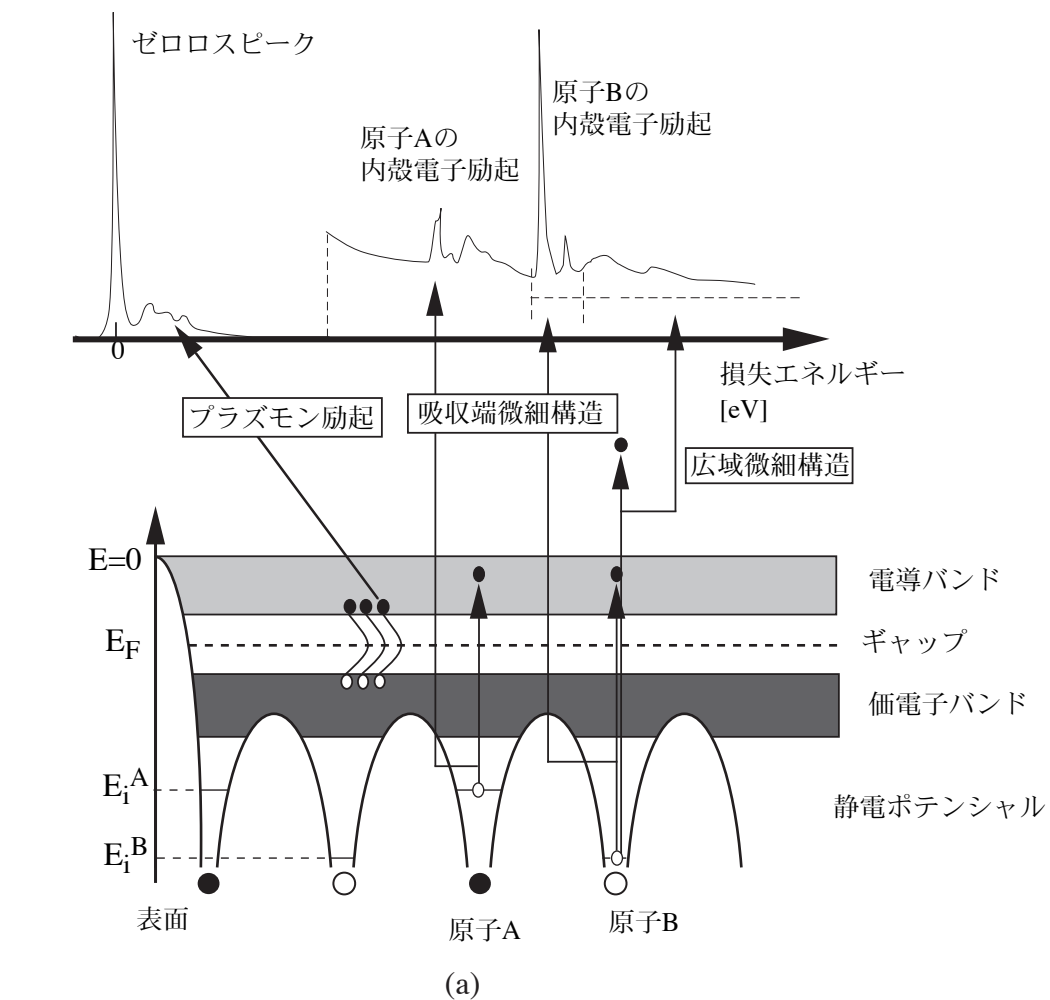


FIGURE 2.5.2 電子エネルギー損失スペクトル法(a)と
エネルギーフィルター像(元素マッピング像)(b)

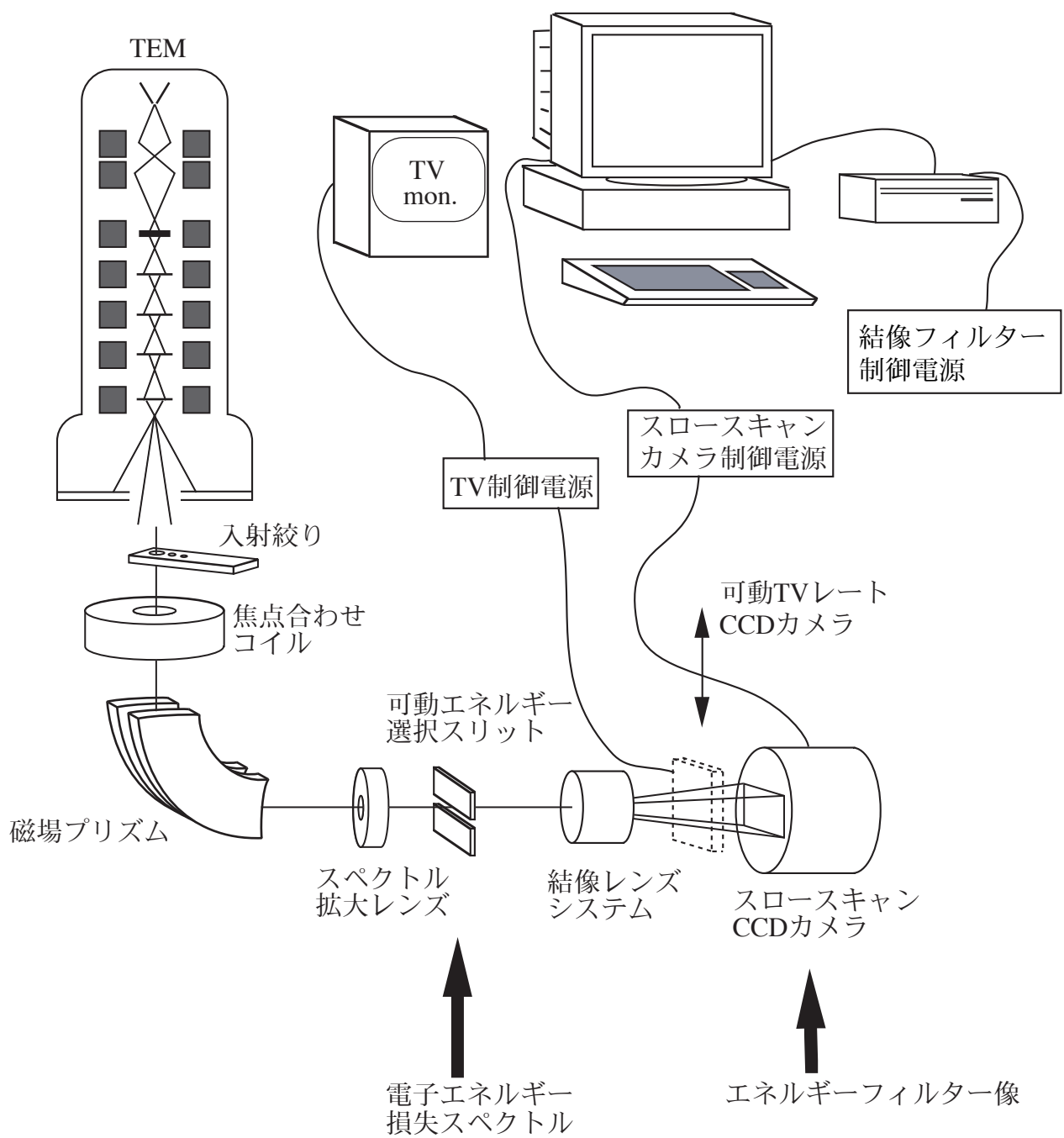
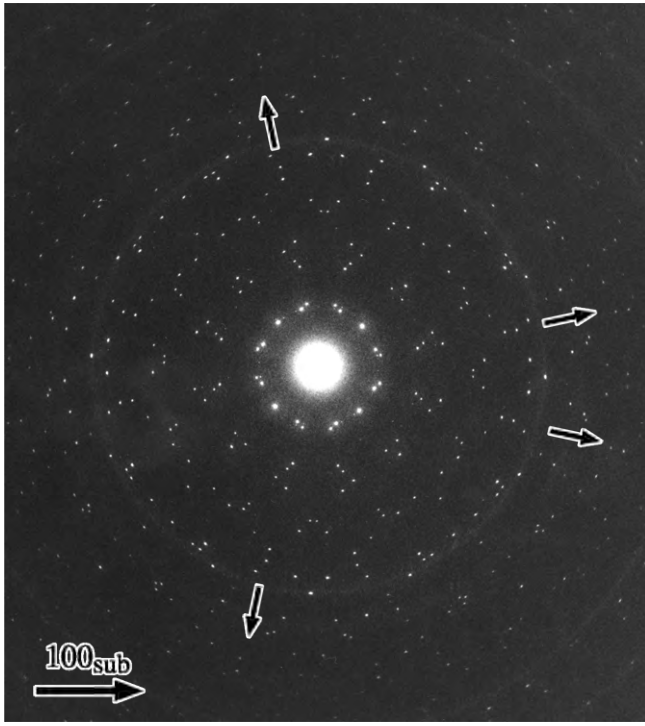
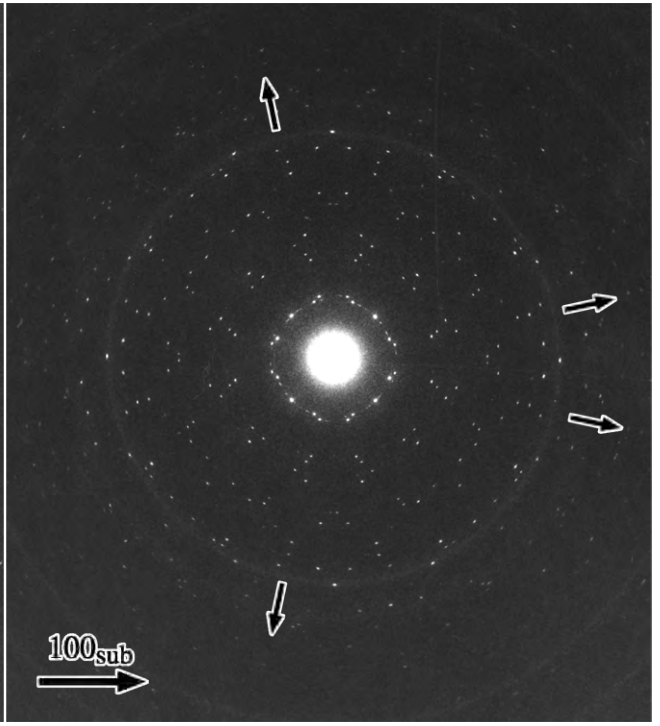


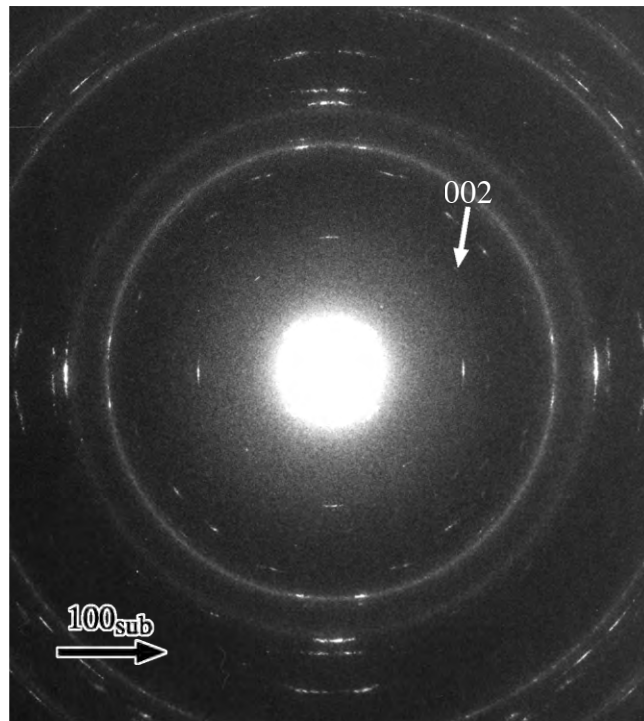
FIGURE 2.5.3 Gatan Imaging Filter 装置の概略図



(a) on KCl



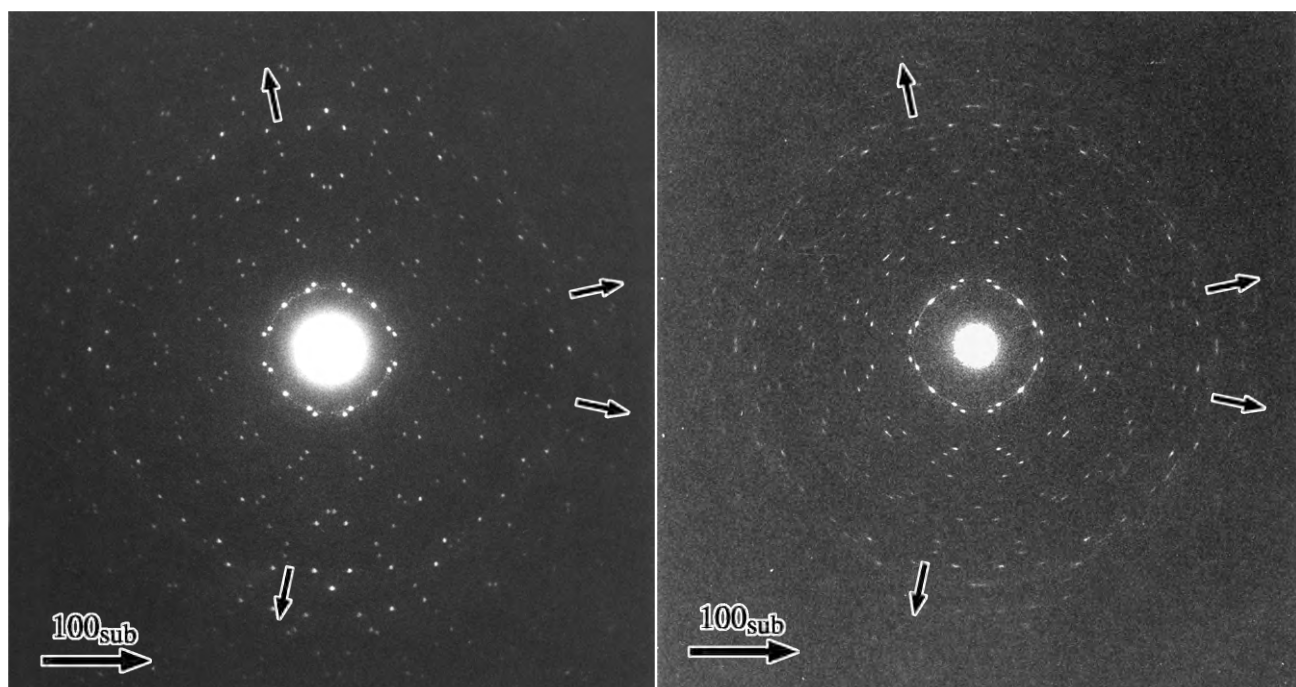
(b) on KBr



(c) on NaCl

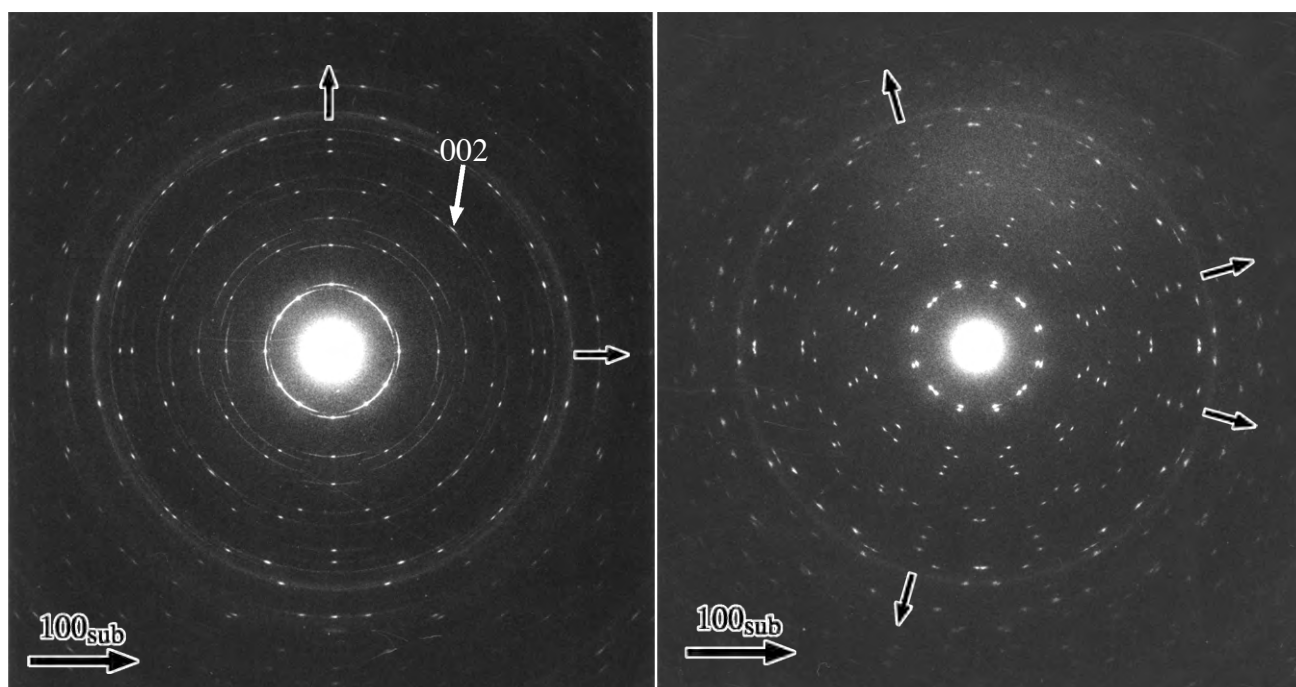
FIGURE 3.1.1 Pt(dmgl)₂薄膜のHREDパターン
(基板温度：70℃)

(a)と(b)図中の小さな黒矢印はPt(dmgl)₂の a^* 軸方向である。



(a) on KCl

(b) on KBr



(c) on NaCl

(d) on KI

FIGURE 3.1.2 Pt(dmga)₂薄膜のHREDパターン
(基板温度：室温)

全図中の小さな黒矢印はPt(dmga)₂の a^* 軸方向である。

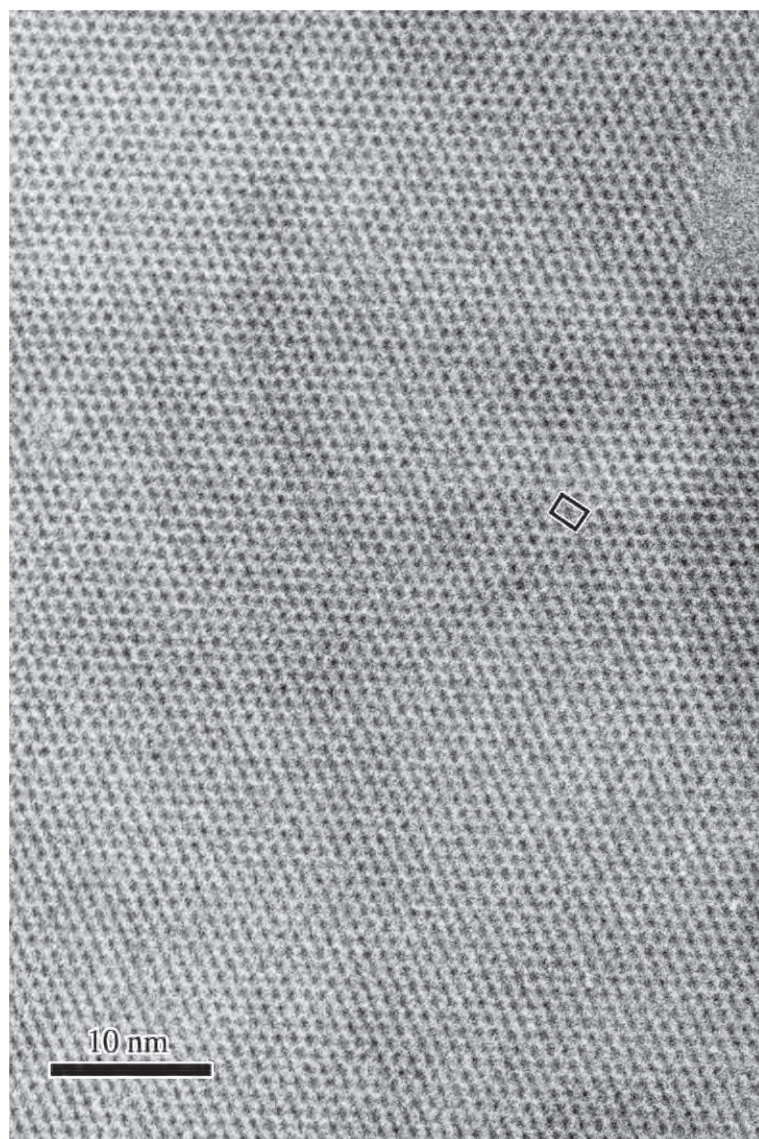
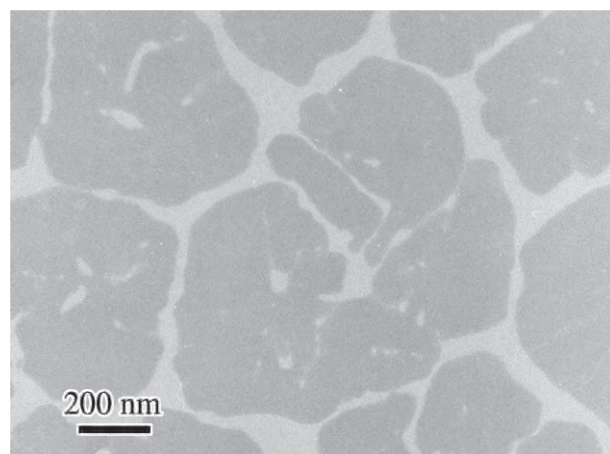
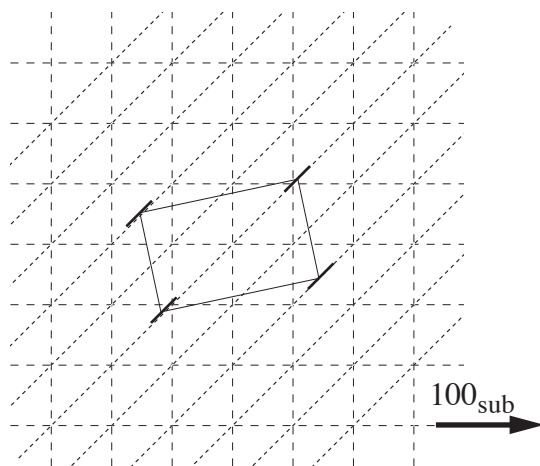


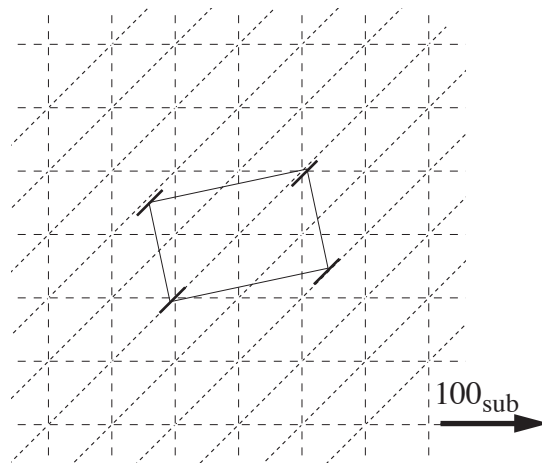
FIGURE 3.1.3 KBr基板上に作製したPt(dmgl)₂薄膜の高分解能電子顕微鏡像と低倍率像

下図の黒い点状のコントラストが分子カラムに対応する。
 上に示した図は低倍率で撮影された薄膜中の島状結晶を示す。
 電子線入射は膜面に垂直、つまりカラム軸 (*c*軸) 投影になる。
 なお、下図の高分解能像中の小さな長方形は単位胞を示す。



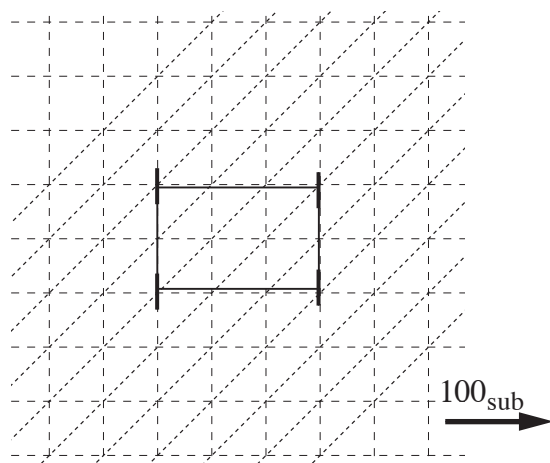
(a) on KCl

$$\begin{aligned} \text{misfit} &= 100 \times (d_{220\text{Pt(dmga)}_2} - d_{110\text{sub}}) / d_{110\text{sub}} \\ &= 0.474 (\%) \end{aligned}$$



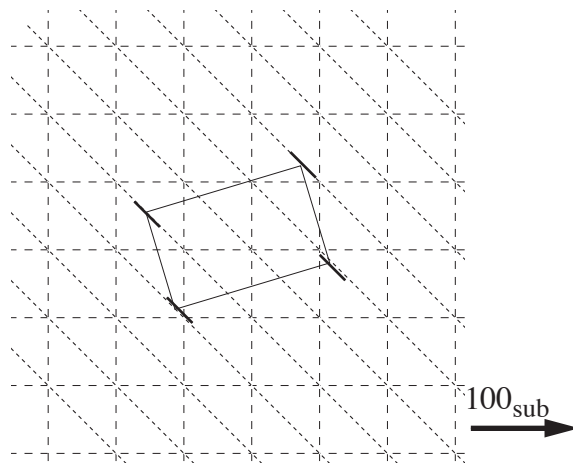
(b) on KBr

$$\begin{aligned} \text{misfit} &= 100 \times (d_{220\text{Pt(dmga)}_2} - d_{110\text{sub}}) / d_{110\text{sub}} \\ &= -4.19 (\%) \end{aligned}$$



(c) on NaCl

$$\begin{aligned} \text{misfit} &= 100 \times (d_{300\text{Pt(dmga)}_2} - d_{100\text{sub}}) / d_{100\text{sub}} \\ &= -0.589 (\%) \end{aligned}$$

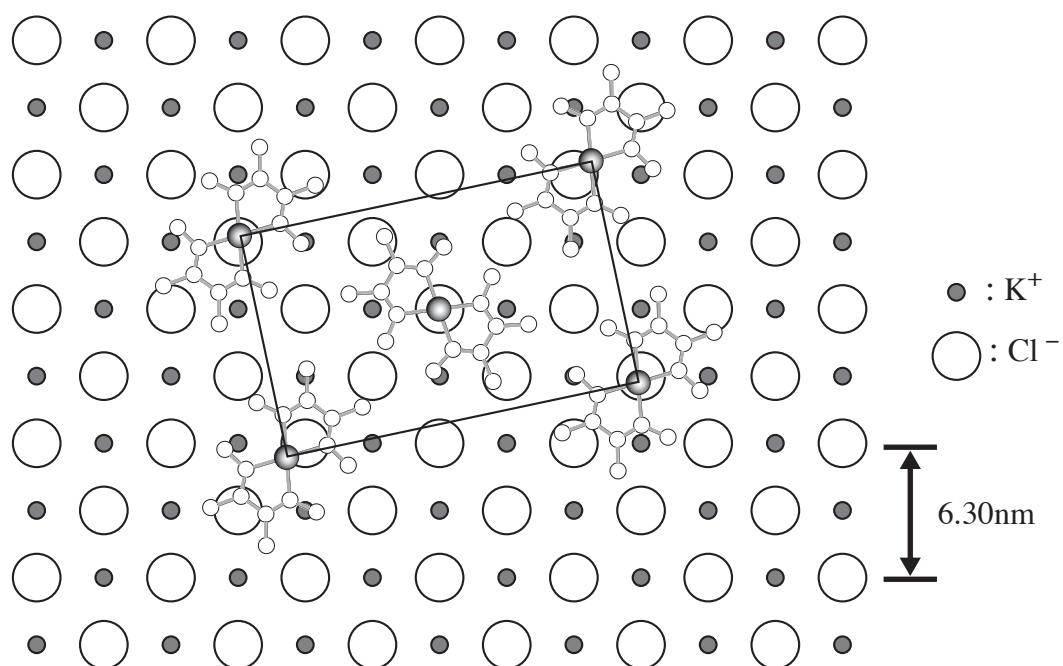


(d) on KI

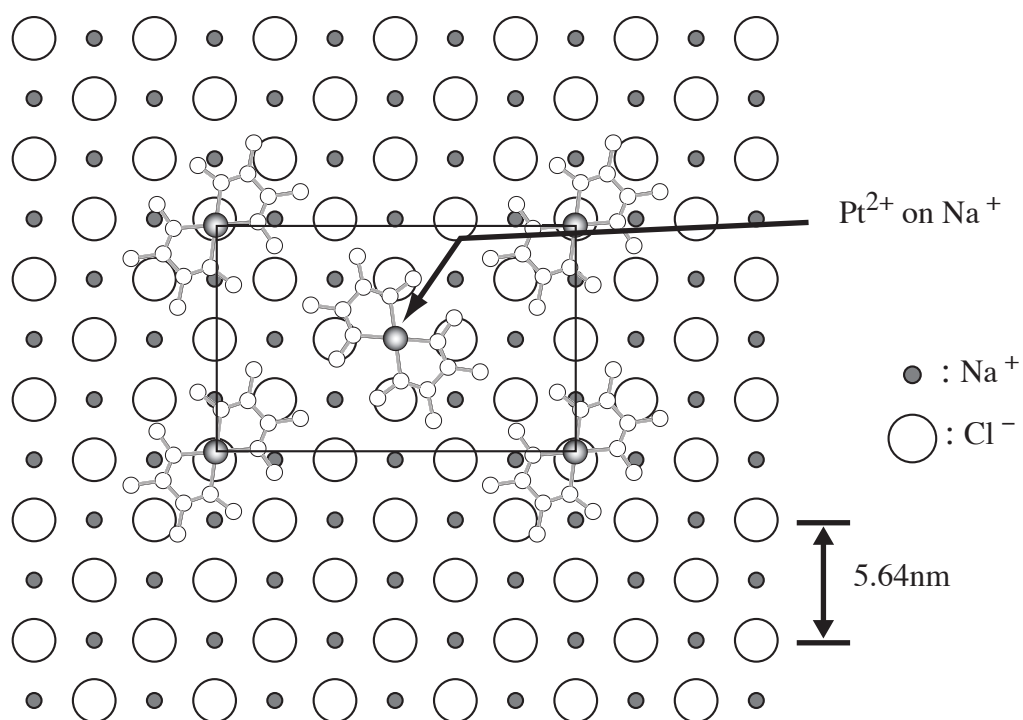
$$\begin{aligned} \text{misfit} &= 100 \times (d_{310\text{Pt(dmga)}_2} - d_{110\text{sub}}) / d_{110\text{sub}} \\ &= -0.882 (\%) \end{aligned}$$

FIGURE 3.1.4 アルカリハライド基板上におけるPt(dmga)₂結晶の整合モデル

- 基板結晶の100格子線
- 基板結晶の110格子線
- Pt(dmga)₂のab面

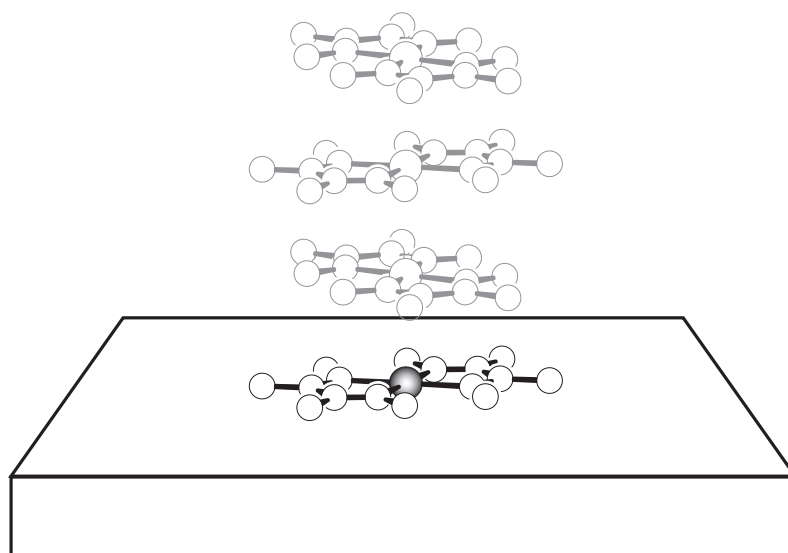


(a) on KCl



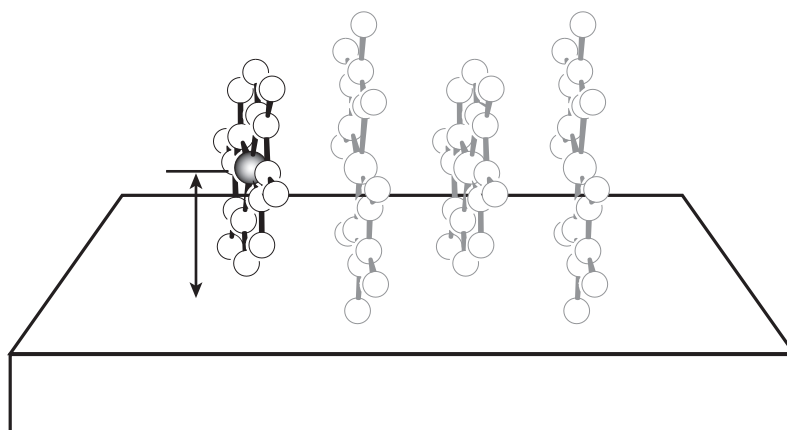
(b) on NaCl

FIGURE 3.1.5 アルカリハライド基板上における $\text{Pt}(\text{dmga})_2$ 結晶の整合モデル



(a) カラム軸が基板面に対して垂直になる場合の分子の吸着

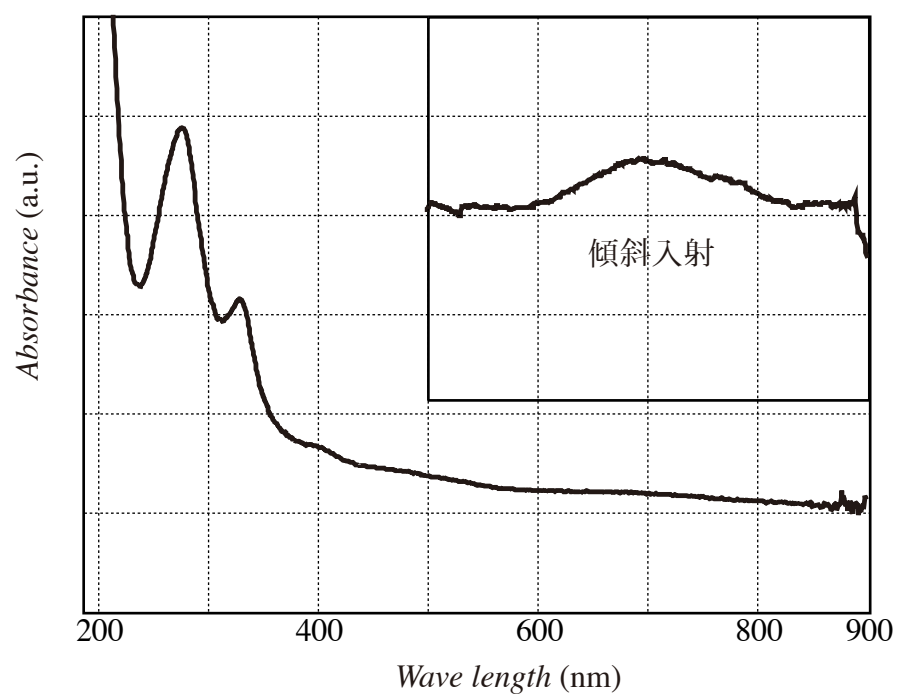
白金原子は基板面と接触し相互作用は大きい。



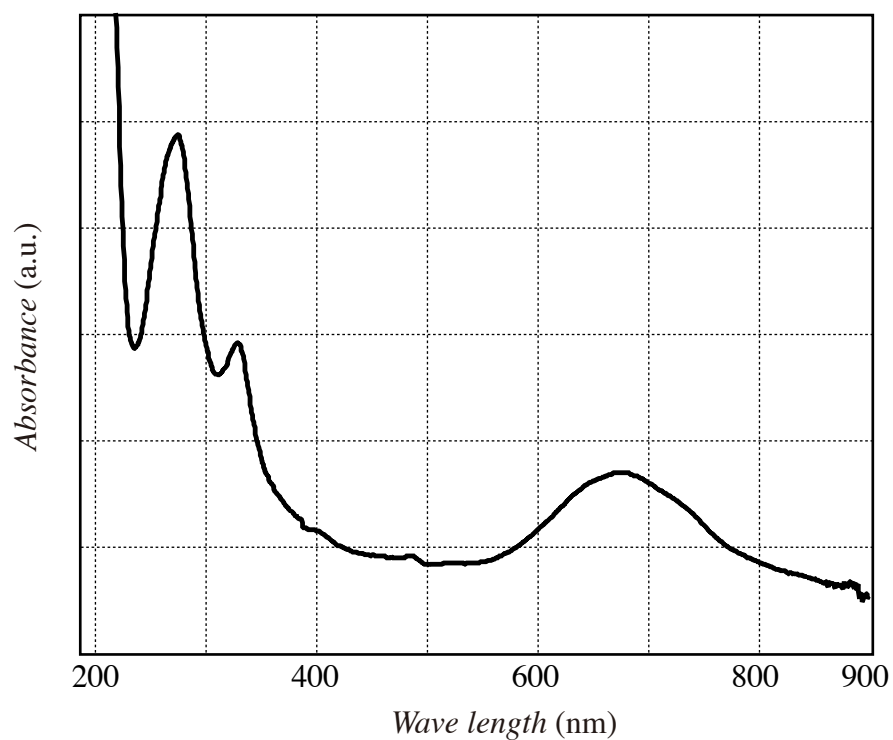
(b) カラム軸が基板面に対して垂直になる場合の分子の吸着

白金原子は基板表面から離れ相互作用は減少する。

FIGURE 3.1.6 Pt(dmga)₂結晶分子の吸着姿勢によるアルカリハライド基板と白金原子との間の相互作用の大きさ



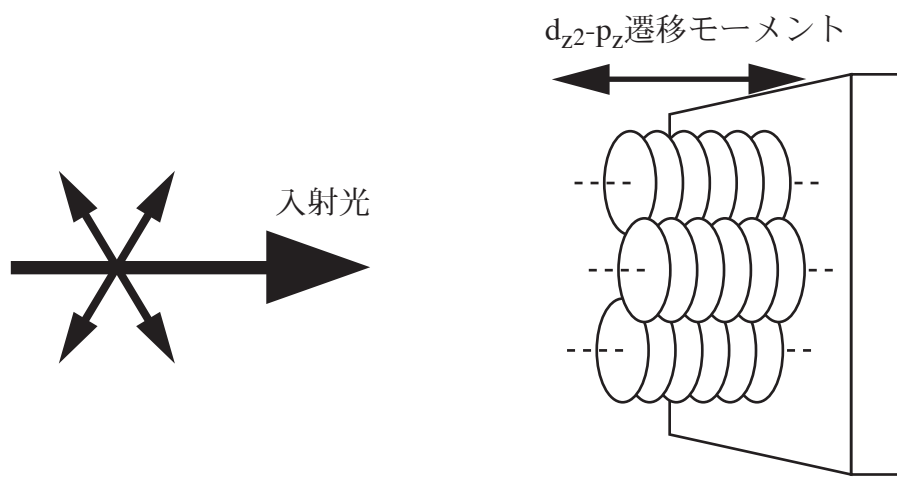
(a)



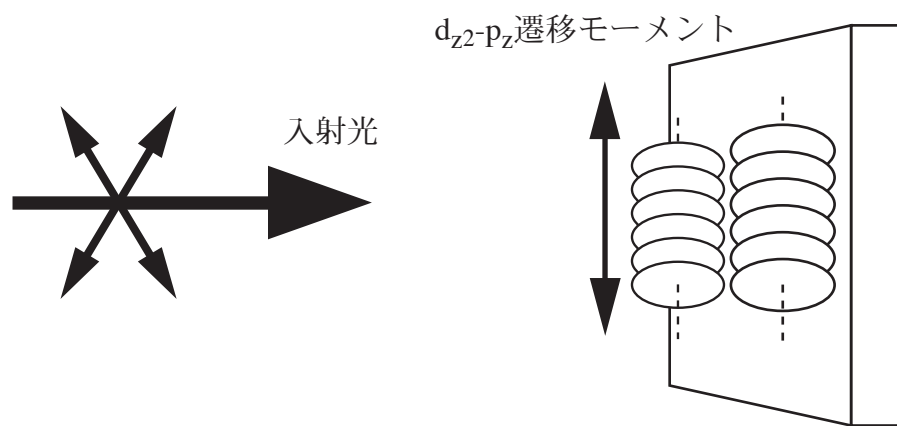
(b)

FIGURE 3.1.7 KCl(a)およびNaCl(b)基板上に作製した $\text{Pt}(\text{dmgl})_2$ 薄膜のUV-Vis吸収スペクトル

入射光は薄膜に対して垂直であり、約45°傾けた場合のスペクトルを(a)に挿入してある。



(a) on KBr, KCl, KI



(b) on NaCl

FIGURE 3.1.8 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 結晶配向とUV-Vis吸収スペクトルの関係
 カラム軸に平行に入射する光は $d_{z^2}-p_z$ 遷移に寄与しない。

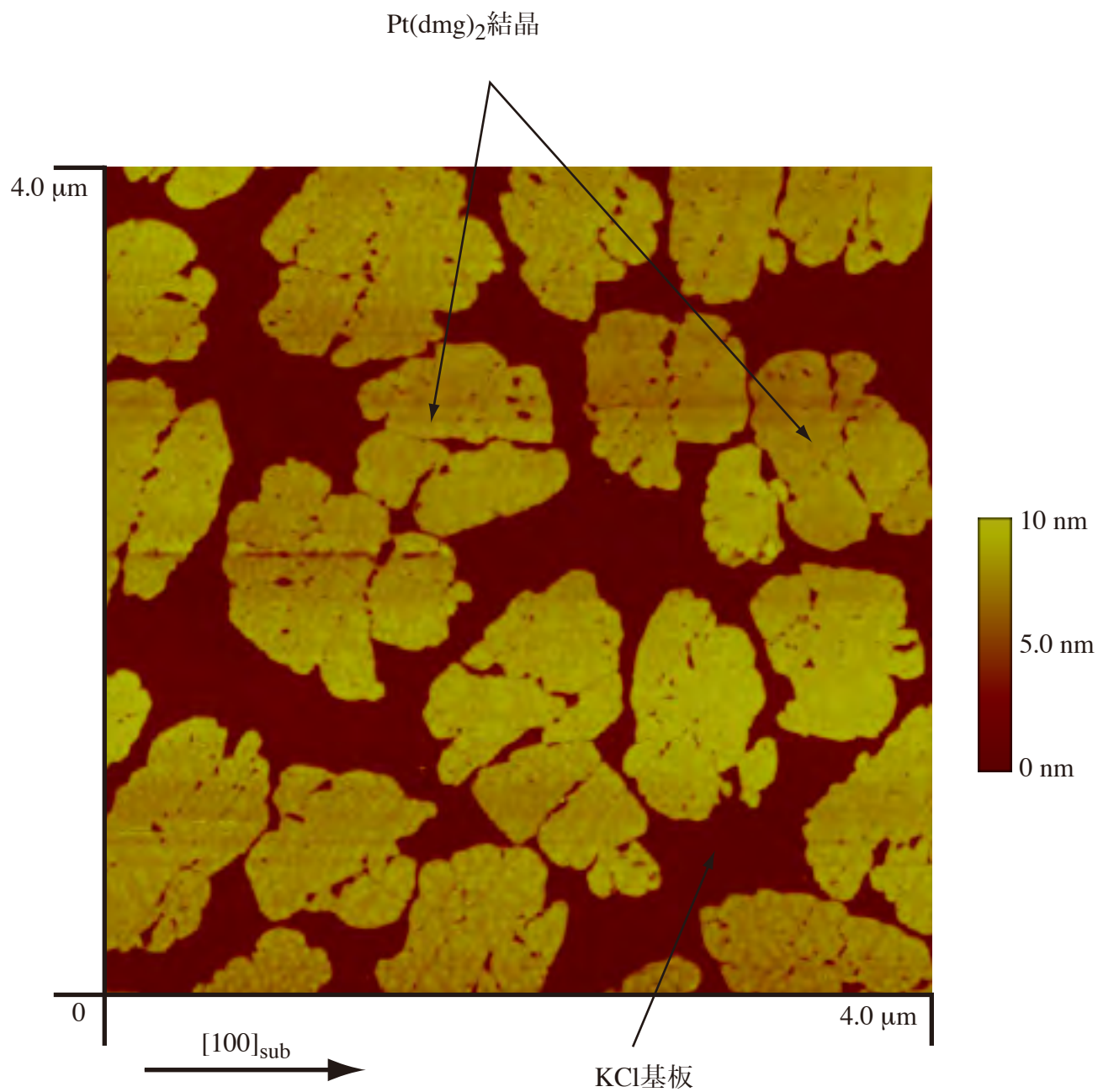


FIGURE 3.1.9 KCl基板上に室温で作製した $\text{Pt}(\text{dmgl})_2$ 薄膜のAFM像
KBr、KIにおいても同様なテーブル状に成長した結晶が確認された。

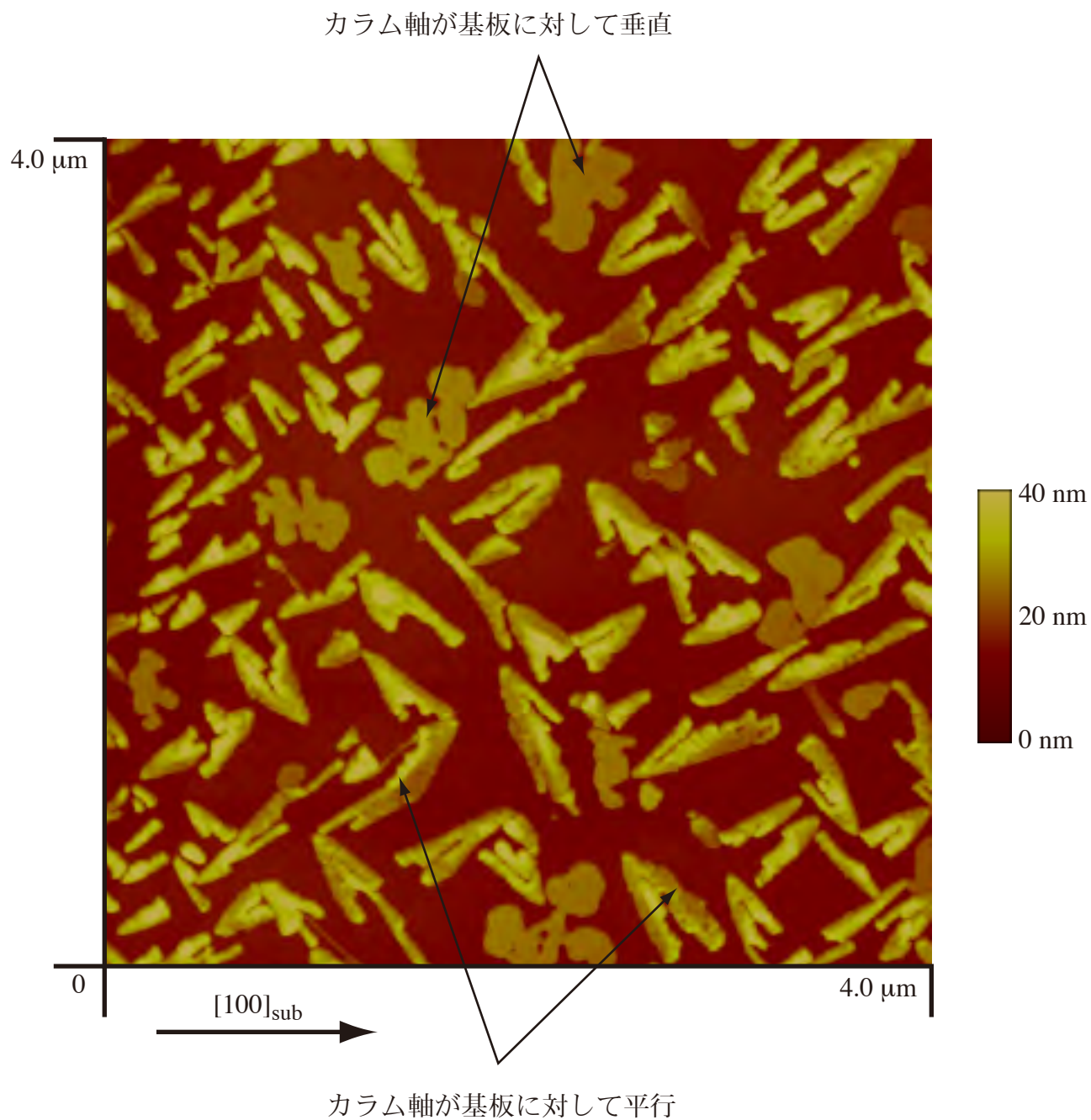


FIGURE 3.1.10 NaCl基板上に室温で作製したPt(dmga)₂薄膜のAFM像

テーブル状のものと針状の結晶が混在している。

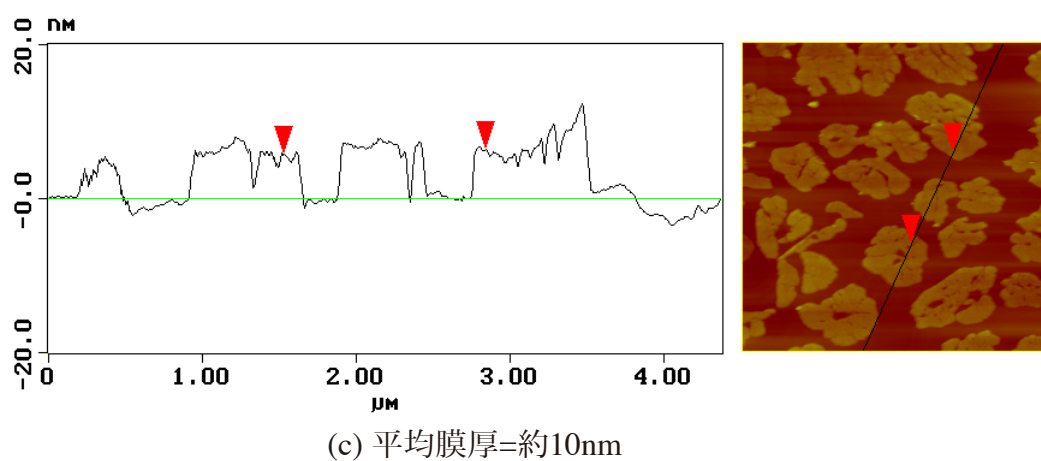
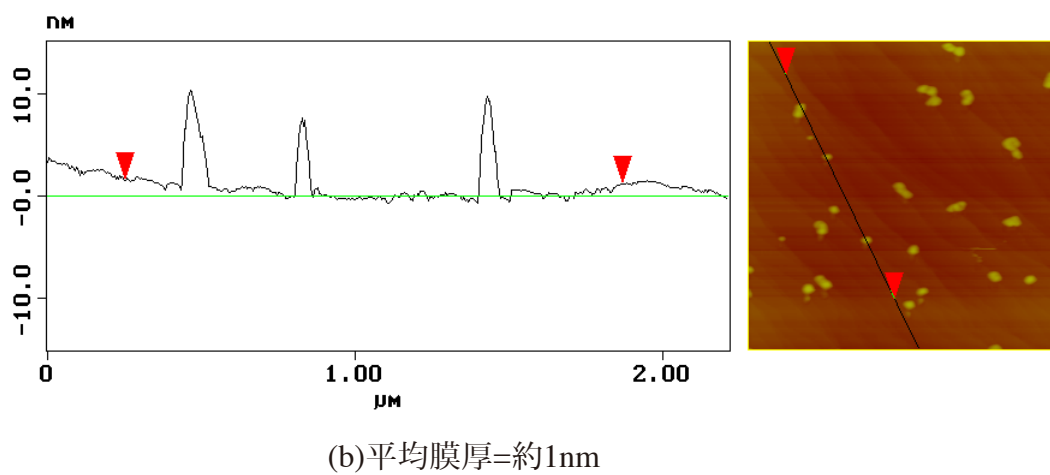
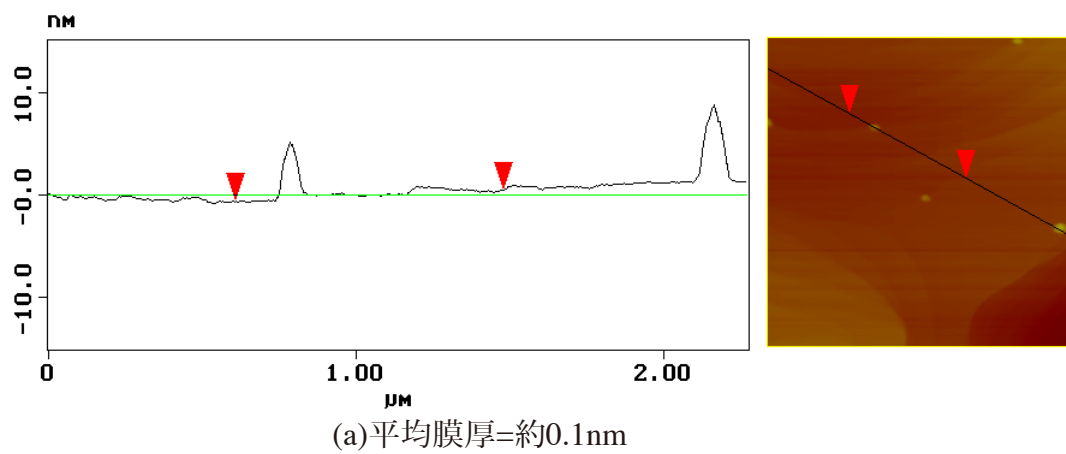


FIGURE 3.1.11 蒸着量にともなうKCl基板上での膜形態変化

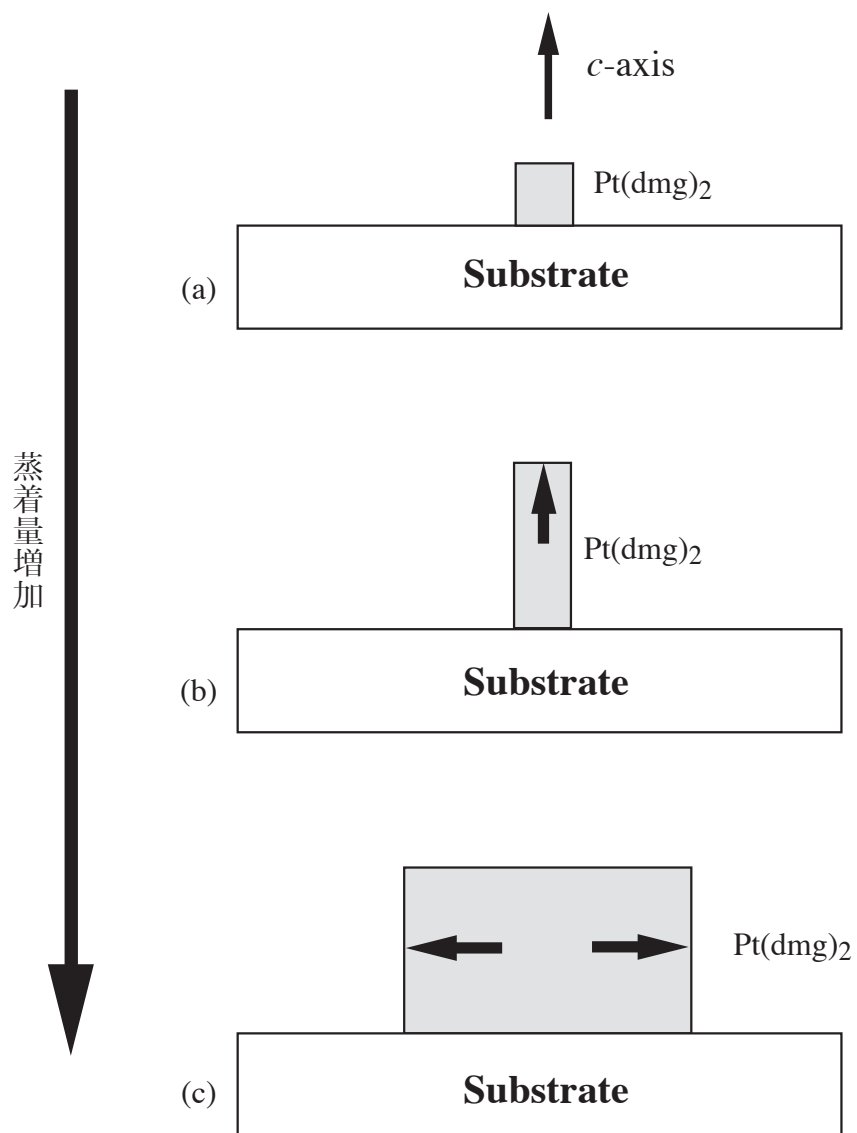
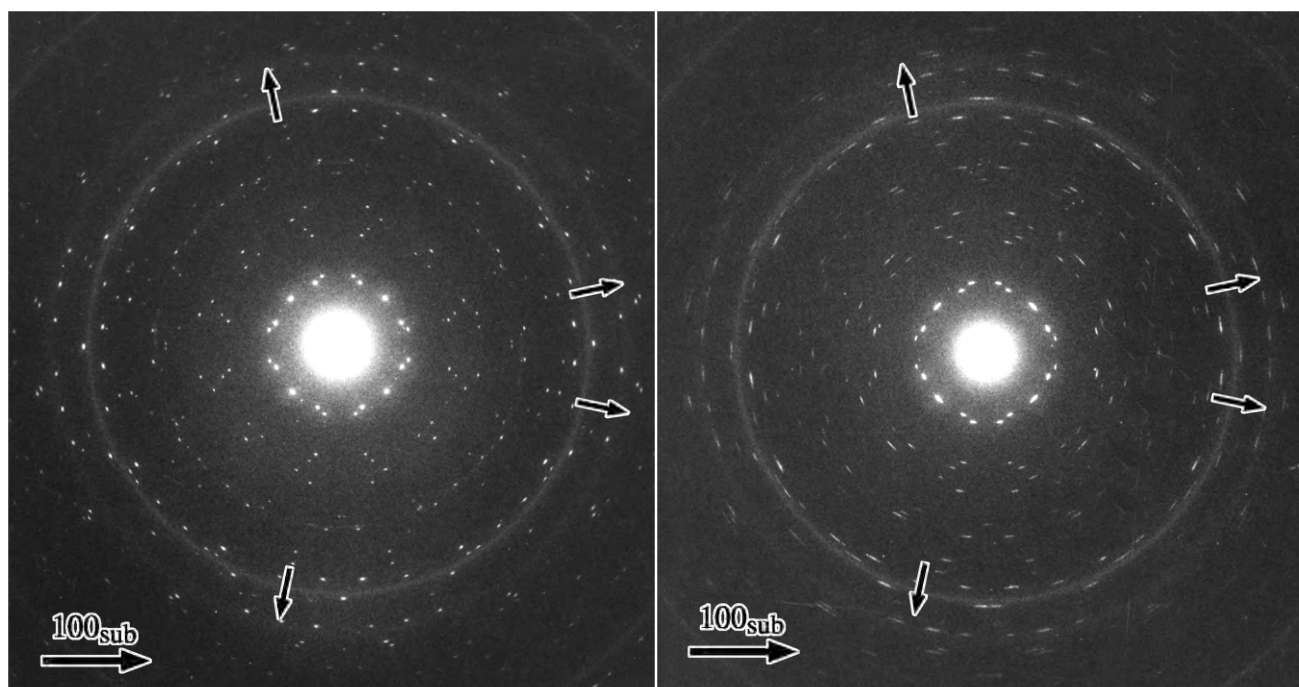
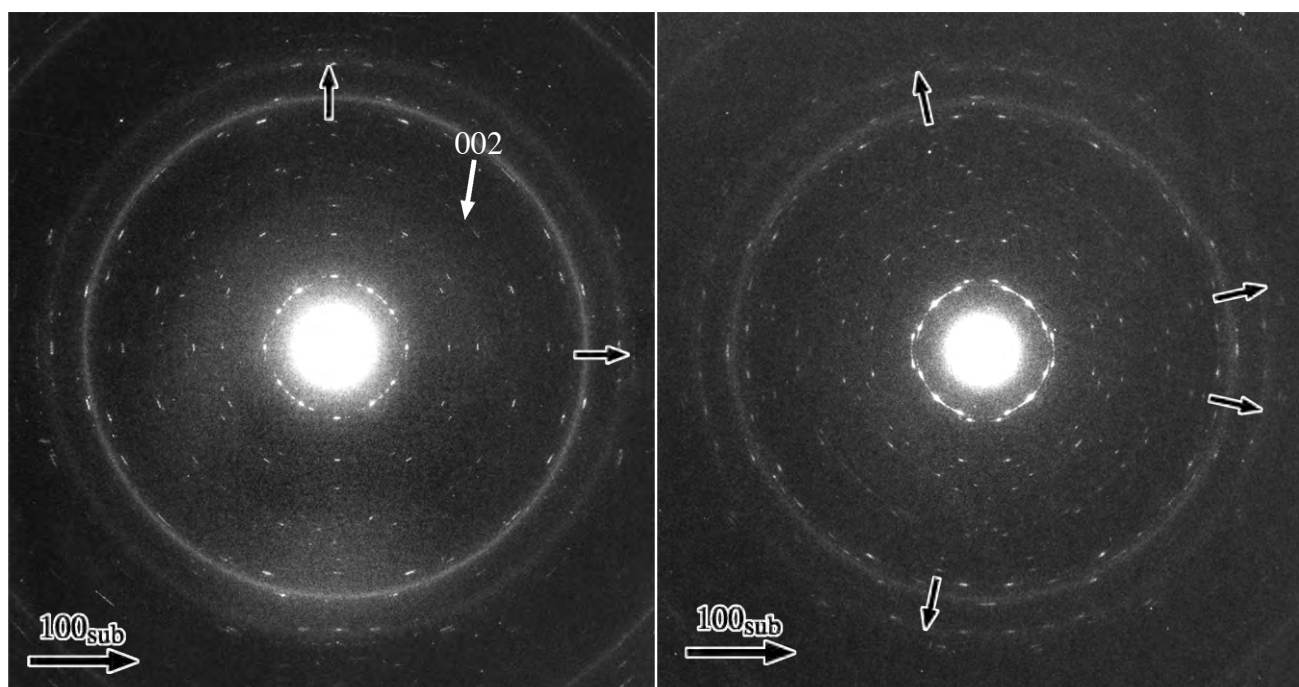


FIGURE 3.1.12 $\text{Pt}(\text{dmgl})_2$ のテーブル状結晶成長のモデル図



(a) on KCl

(b) on KBr



(c) on NaCl

(d) on KI

FIGURE 3.1.13 Ni(dmg)₂薄膜のHREDパターン
(基板温度：室温)

図中の黒矢印はNi(dmg)₂の a^* 軸または b^* 軸方向を示す。

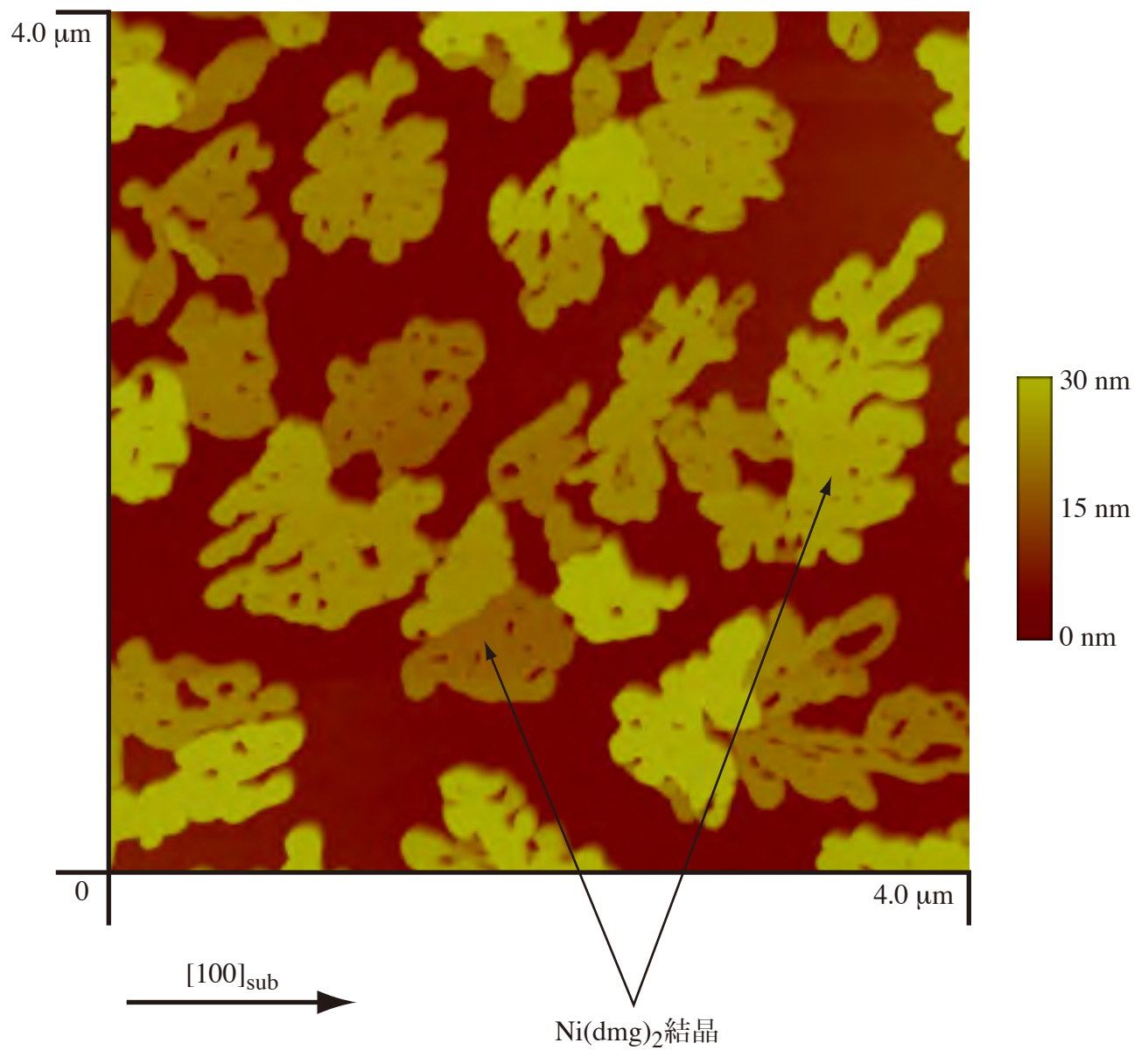


FIGURE 3.1.14 KCl基板上に室温で作製した Ni(dmg)_2 薄膜のAFM像

KBr、KI上においても同様なモルフォロジーが確認された。

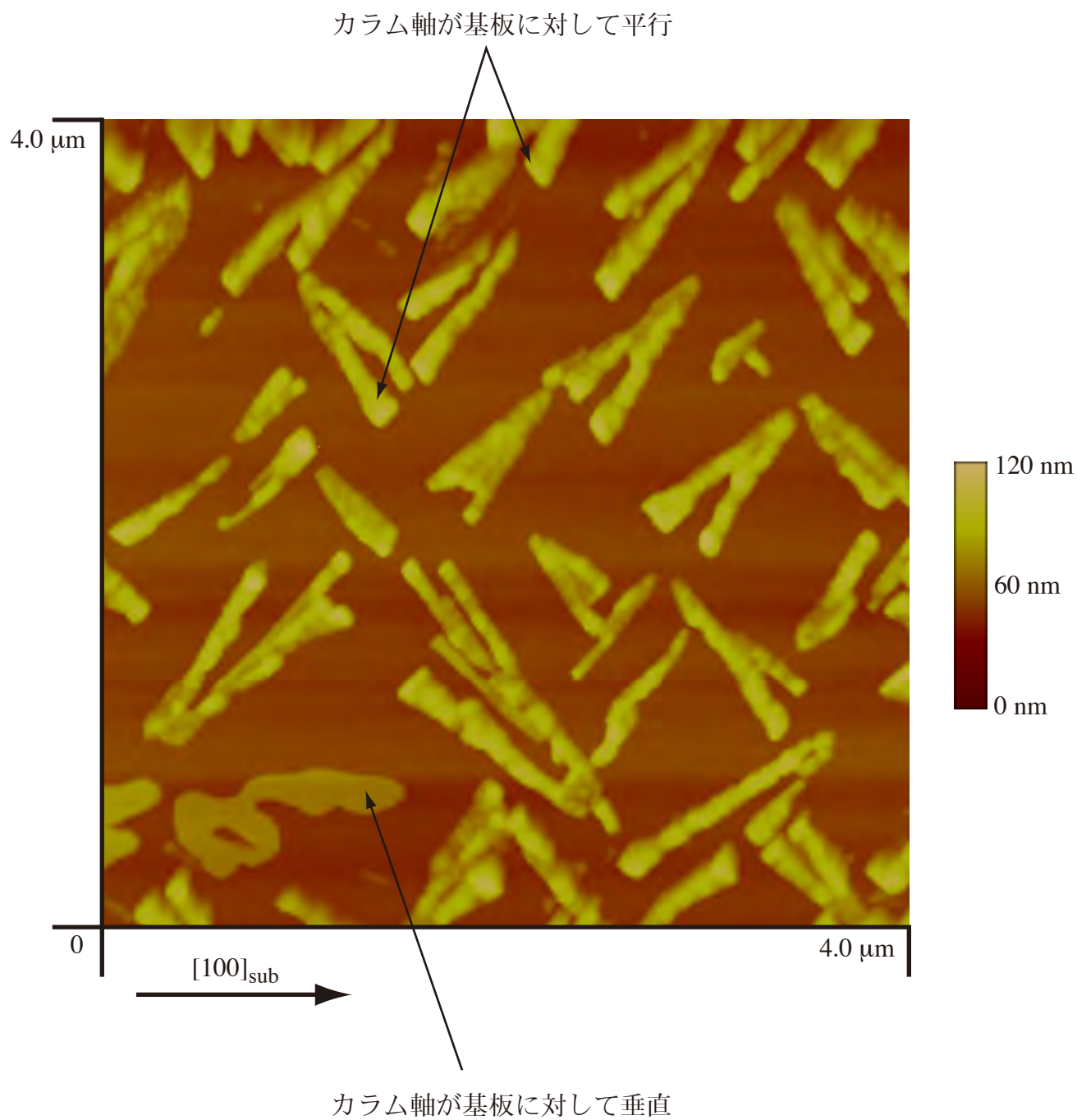


FIGURE 3.1.15 NaCl基板上に室温で作製した Ni(dmg)_2 薄膜のAFM像

テーブル状のものと針状のものが混在している。

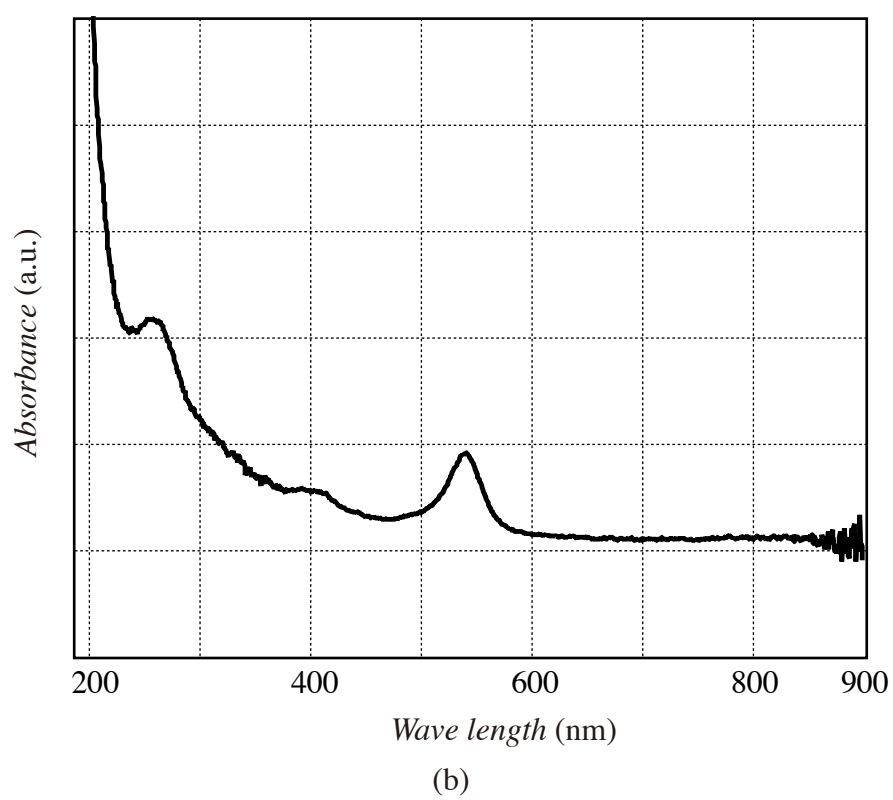
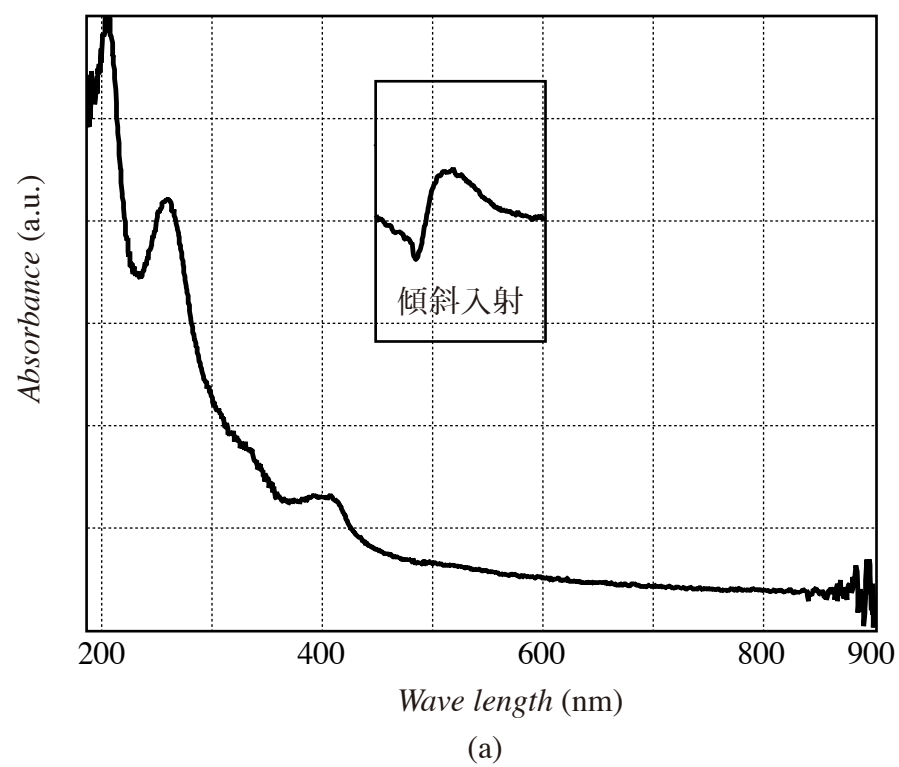


FIGURE 3.1.16 KCl基板上(a)とNaCl基板上(b)に作製した
Ni(dmg)₂薄膜のUV-Visスペクトル

入射光は薄膜に対して垂直であり、約45°傾けた場合のスペクトルを(a)に挿入してある。

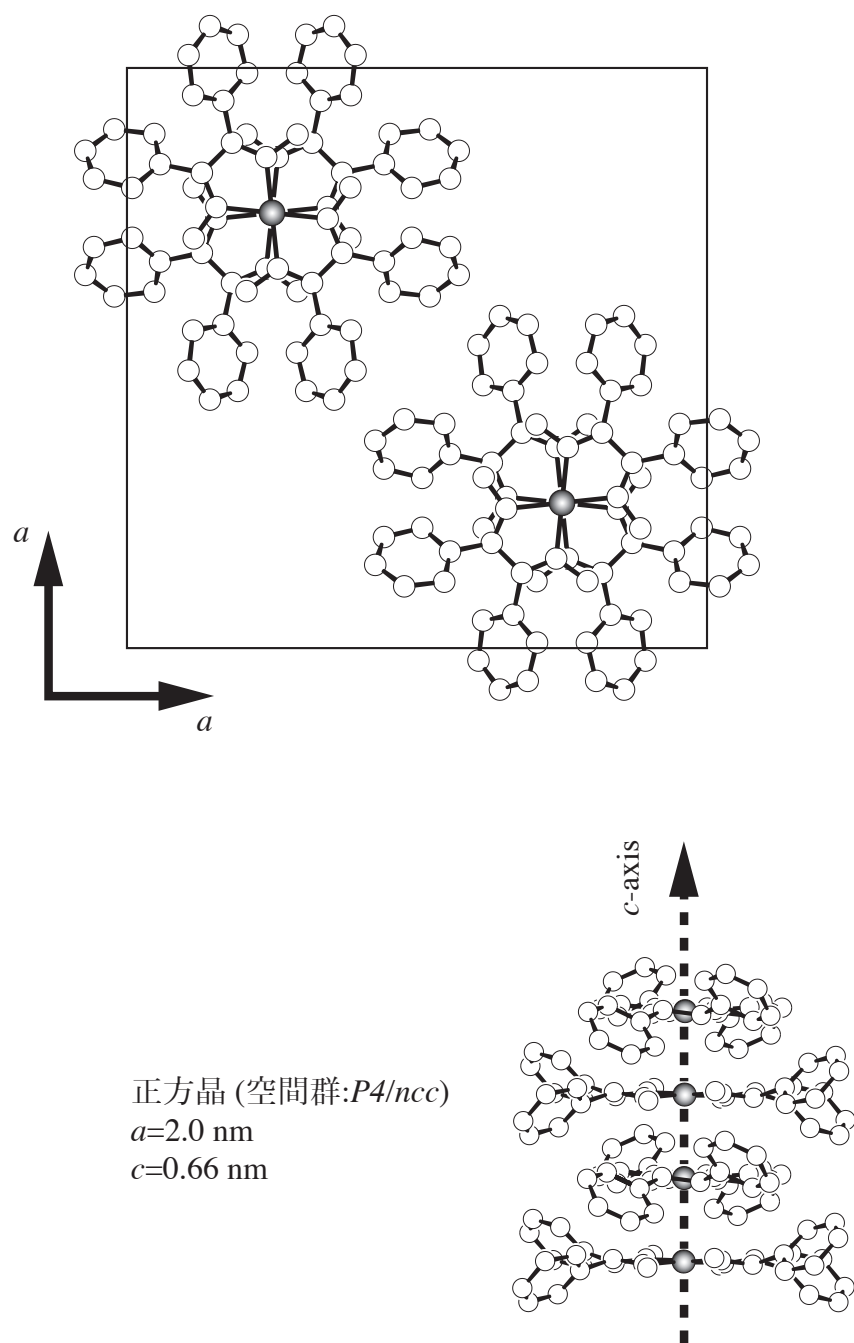
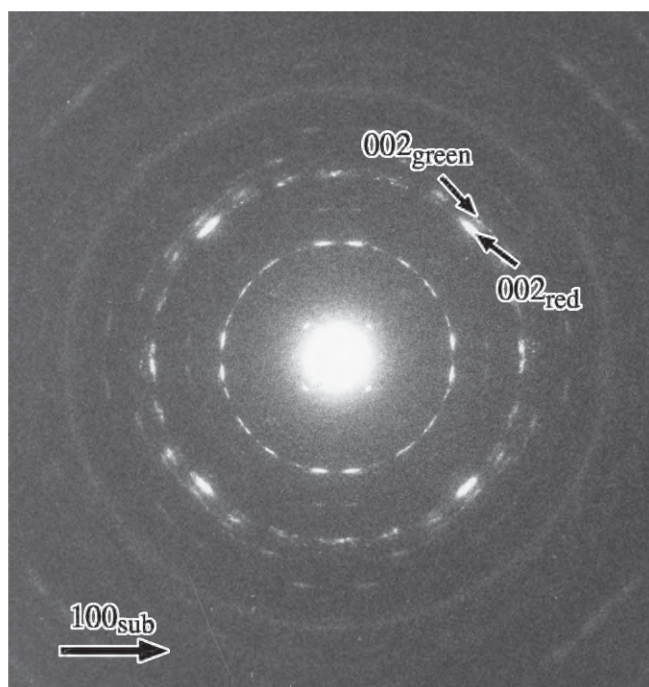
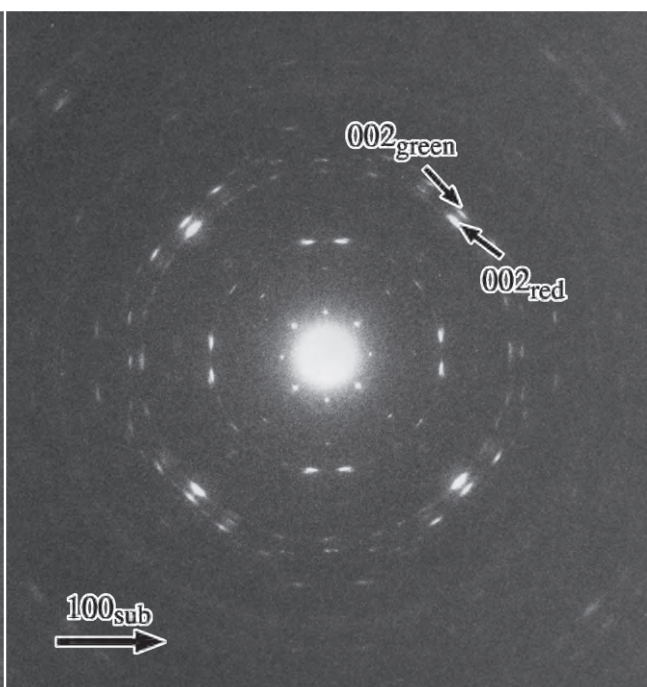


FIGURE 3.1.17 $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ の結晶構造

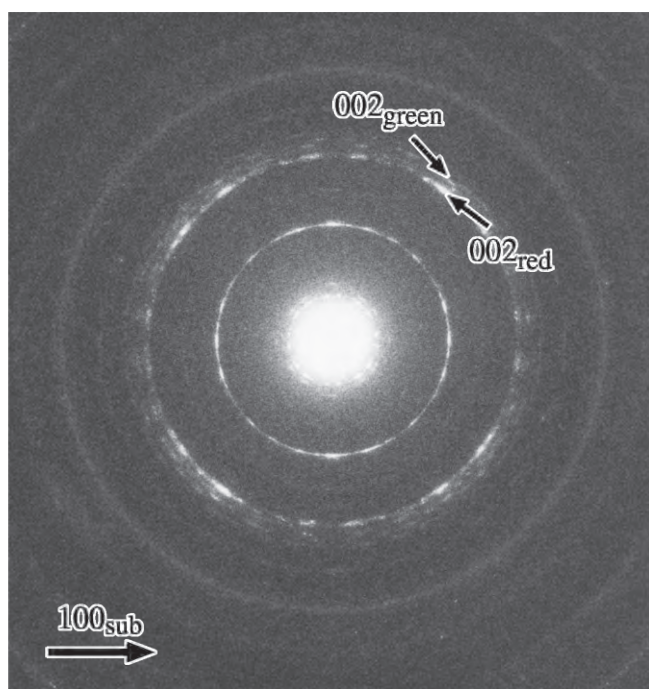
(green-phase : 準安定相)



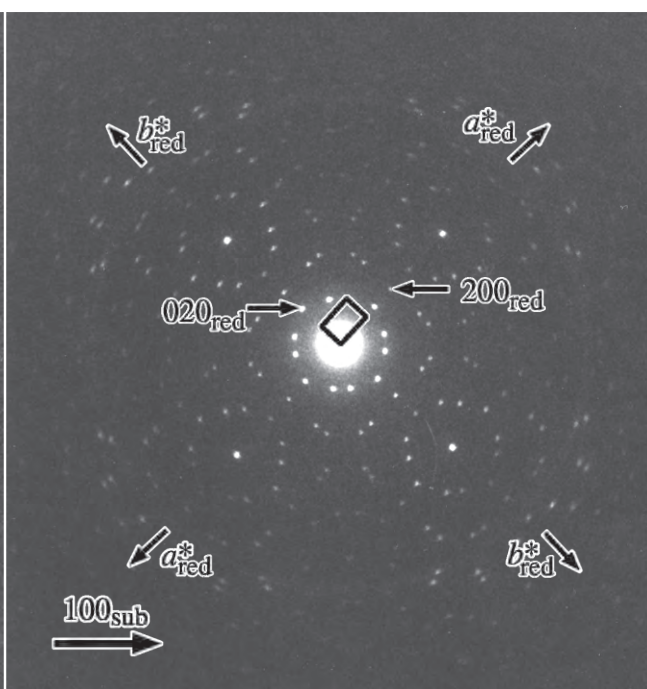
(a) on KCl



(b) on KBr



(c) on NaCl



(d) on KI

FIGURE 3.1.18 Pt(dpg)_2 薄膜のHREDパターン
(基板温度 : 70°C)

KI基板においてはred-phaseのみが形成している。

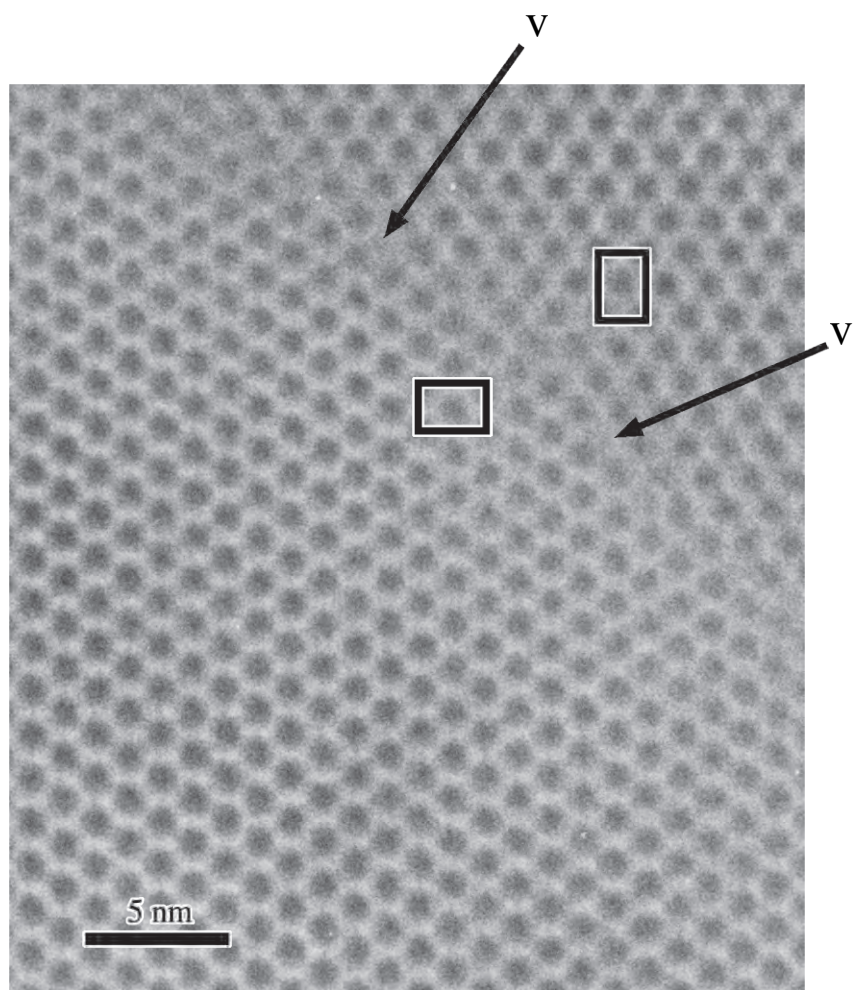
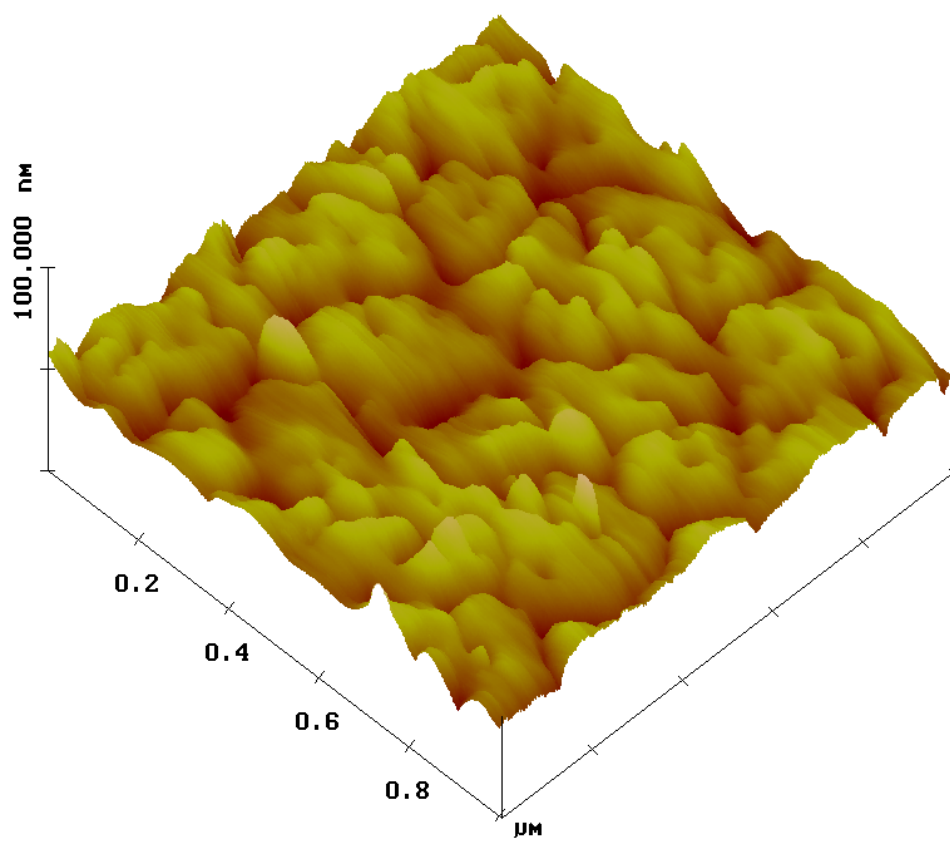
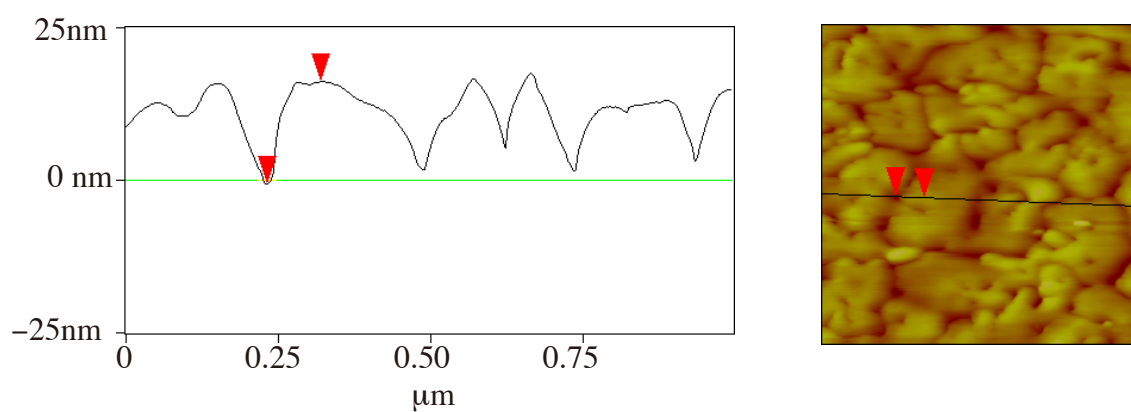


FIGURE 3.1.19 KI基板上に作製した Pt(dpg)_2 薄膜(red-phase)の高分解能像
(基板温度：70℃)

カラム軸は基板面に対して垂直である。



(a)



(b)

FIGURE 3.1.20 KI基板上に70℃で作製したPt(dpg)₂薄膜(red-phase)のAFM像 (a)と断面プロファイル (b)

結晶表面で20nm程度の激しい凹凸が確認された。

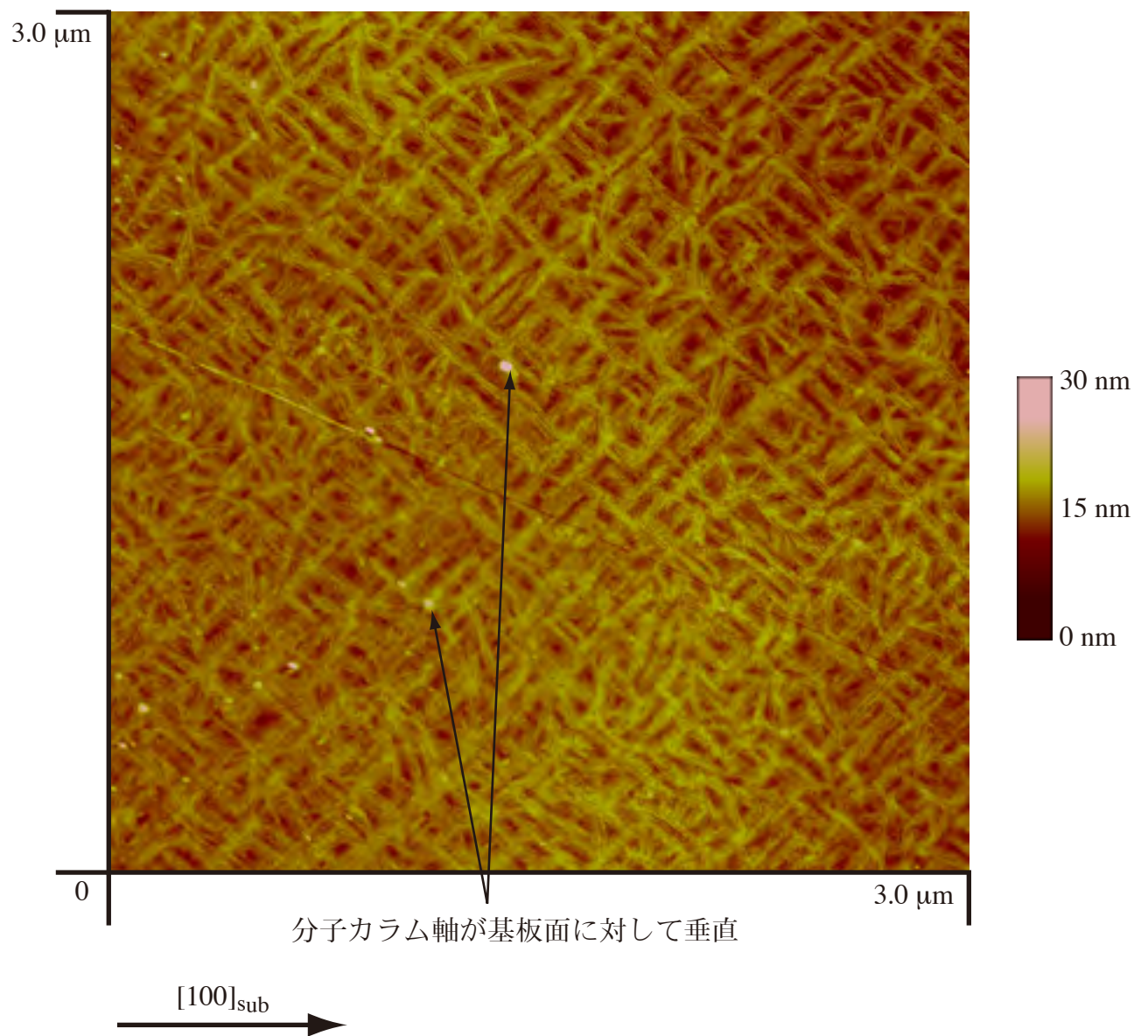


FIGURE 3.1.21 KCl基板上に室温で作製した Pt(dpg)_2 薄膜(green-phase)のAFM像

KBrにおいても同様な針状に成長した結晶が確認された。
平坦な面が得られず多層膜における第一層表面として適していない。

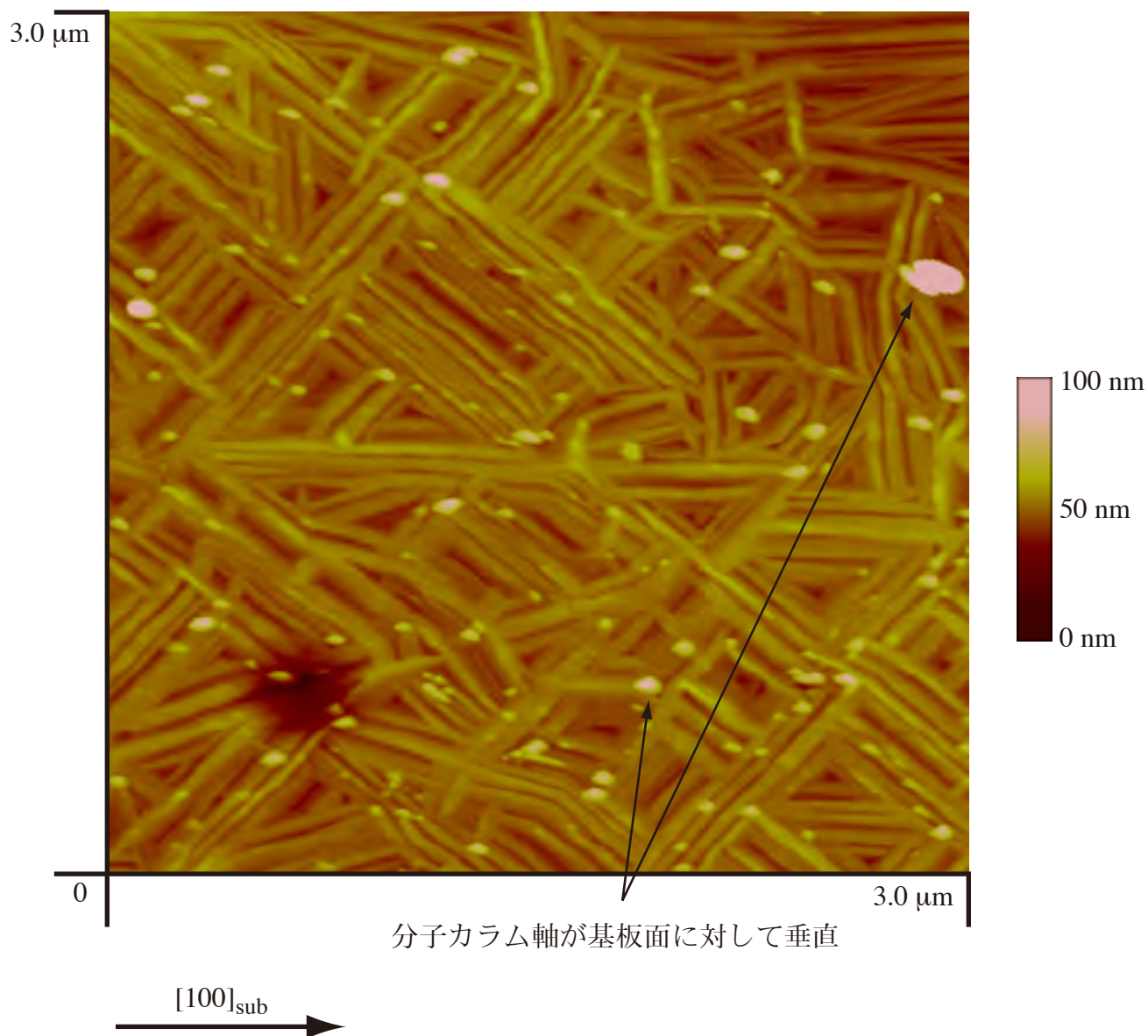


FIGURE 3.1.22 KCl基板上に70°Cで作製したPt(dpg)₂薄膜(red-phase)のAFM像

KBrにおいても同様な針状に成長した結晶が確認された。
 平坦な面が得られず多層膜における第一層表面として適していない。
 また配向の大きく異なるドメインが混在し、一様な膜が形成されていない。

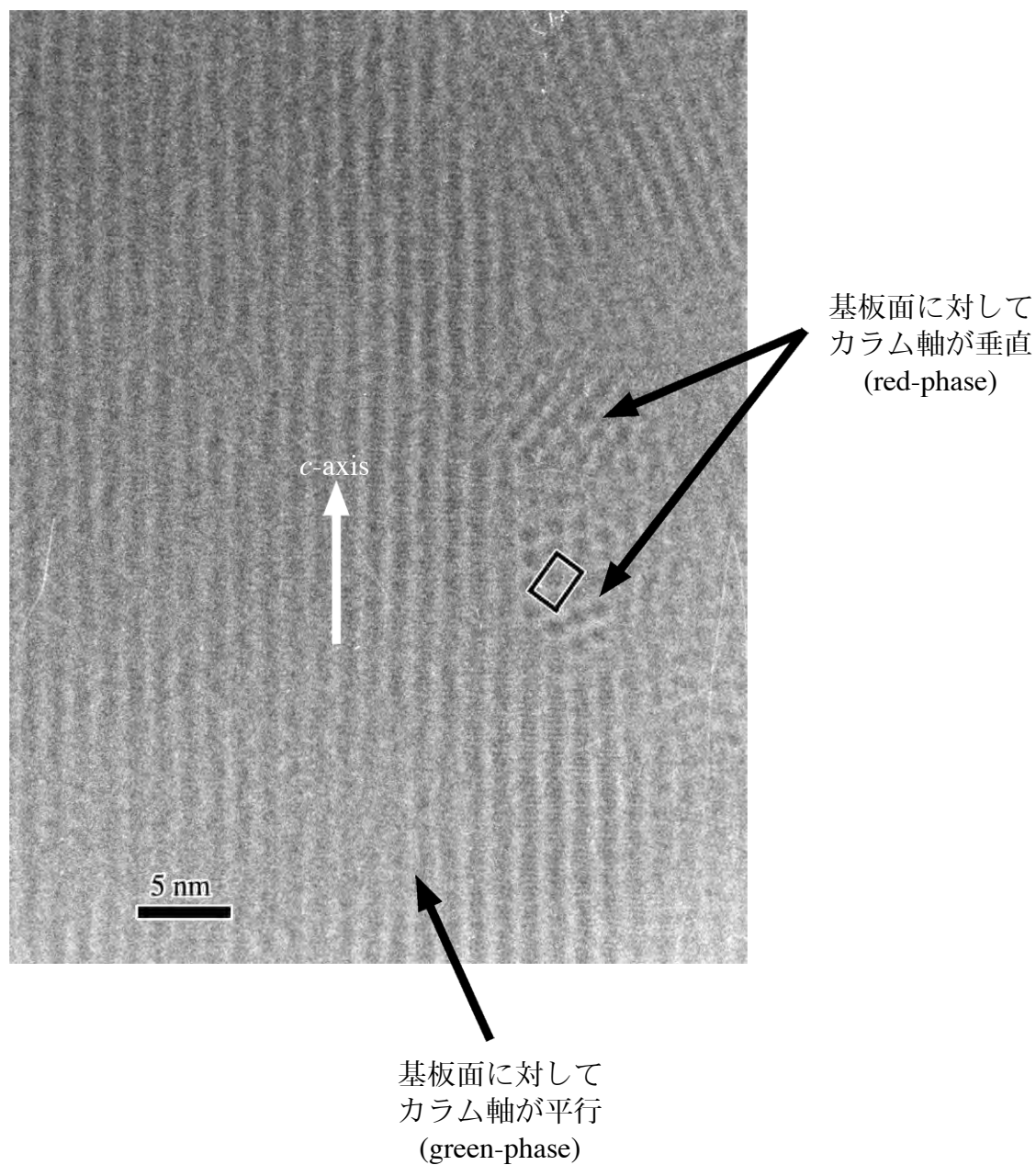


FIGURE 3.1.23 KBr基板上に作製したPt(dpg)₂薄膜の高分解能像
(基板温度：室温、蒸着量：多)

カラム軸が基板面に対して垂直なred-phaseと平行なgreen-phaseが混在している。

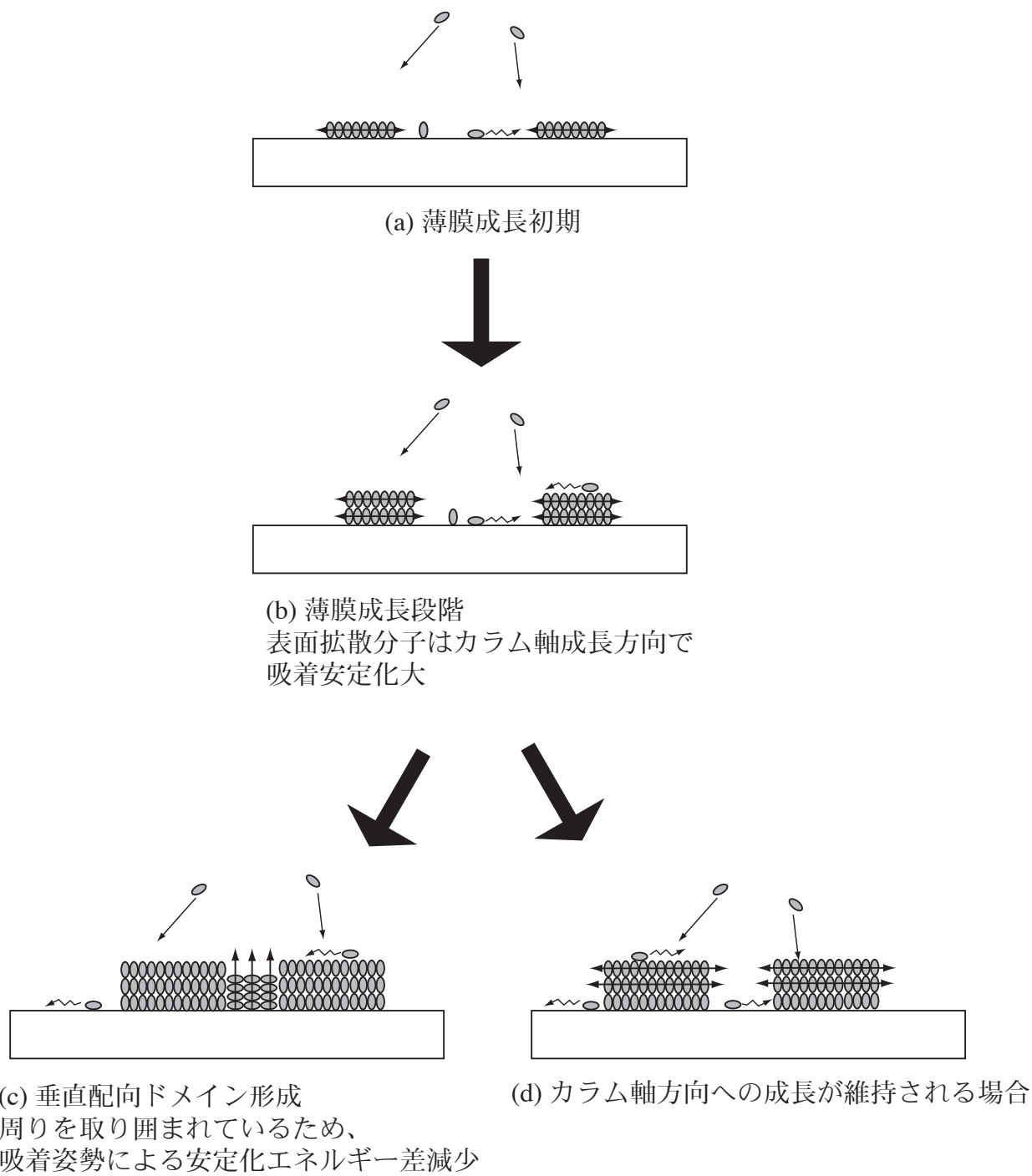
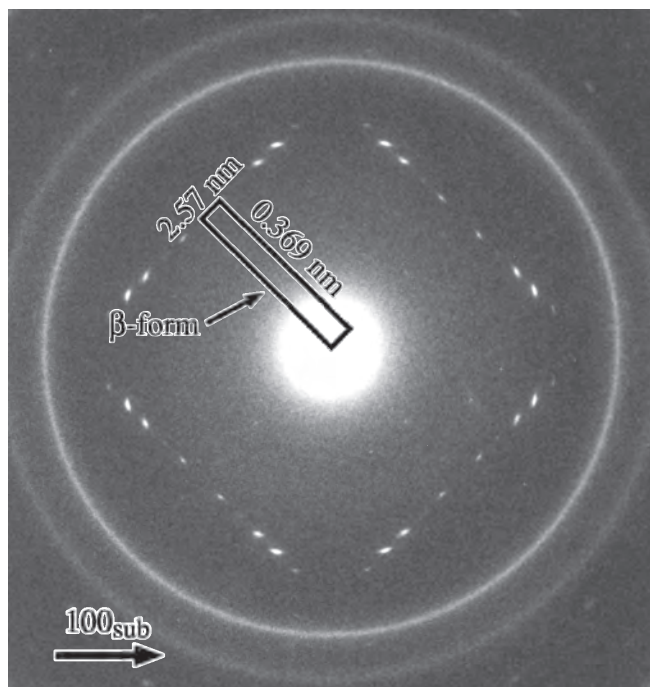
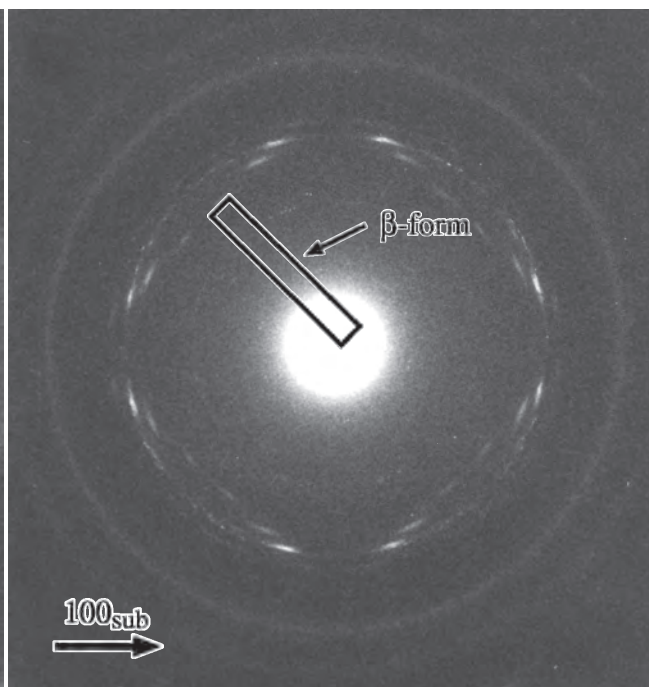


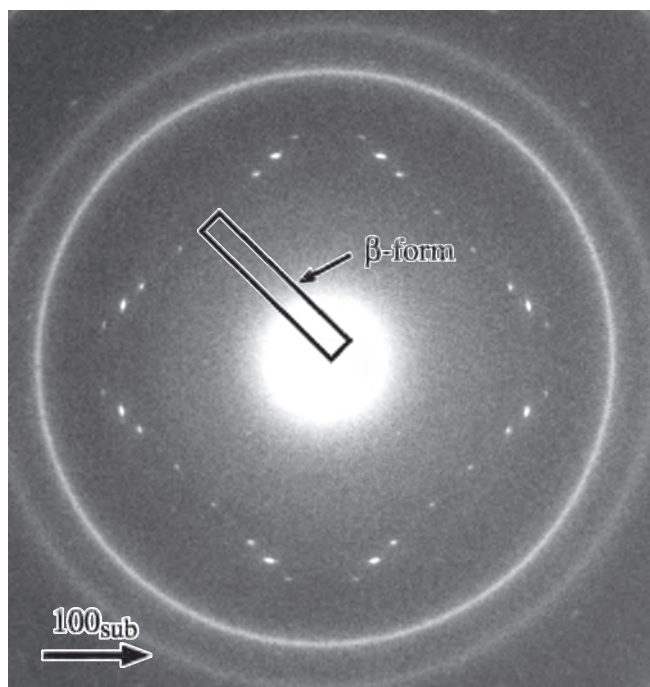
FIGURE 3.1.24 グ레인間ピットにおける核形成モデル



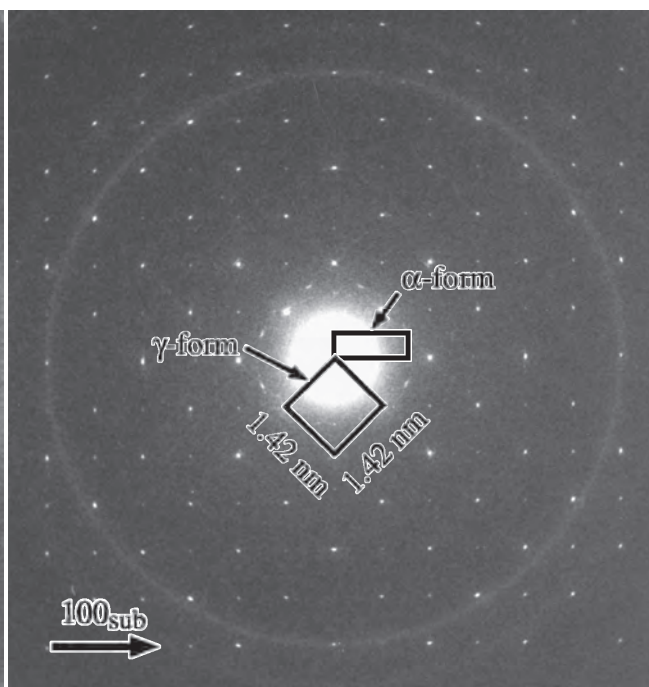
(a) on KCl



(b) on KBr



(c) on NaCl



(d) on KI

FIGURE 3.1.25 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜のHREDパターン
(基板温度：室温)

回折中のリング状の回折はサンプル支持膜中の金の111と200反射にあたる。

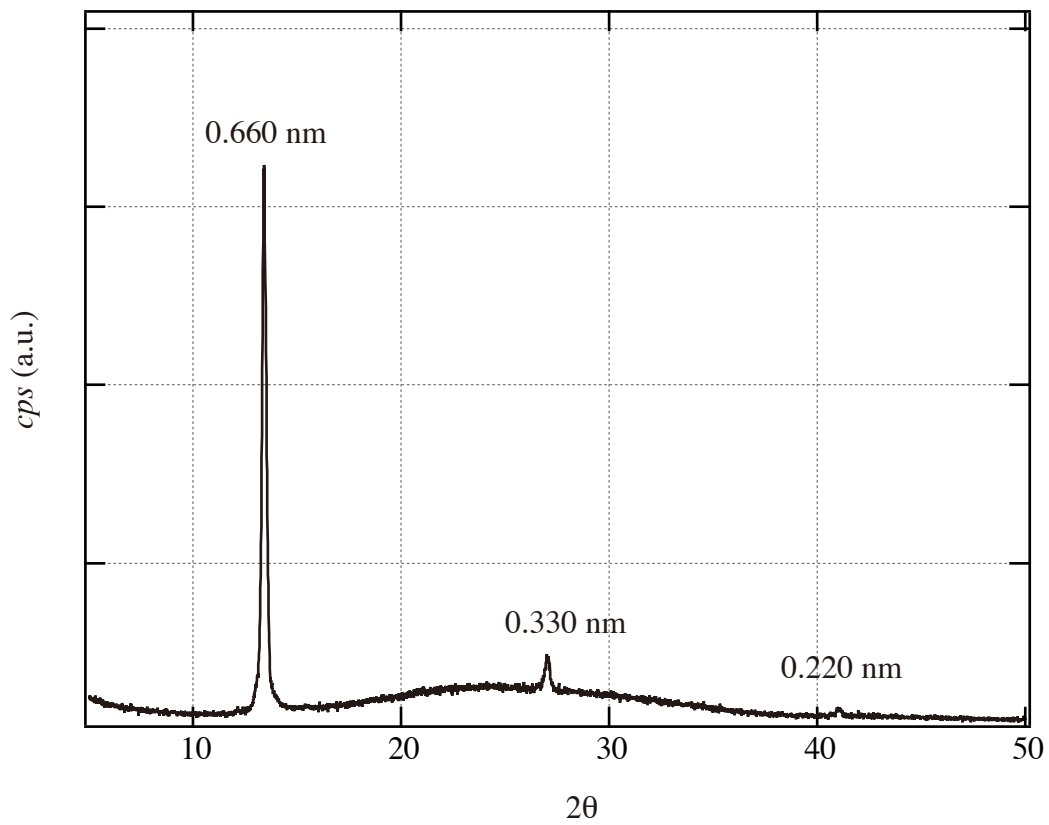
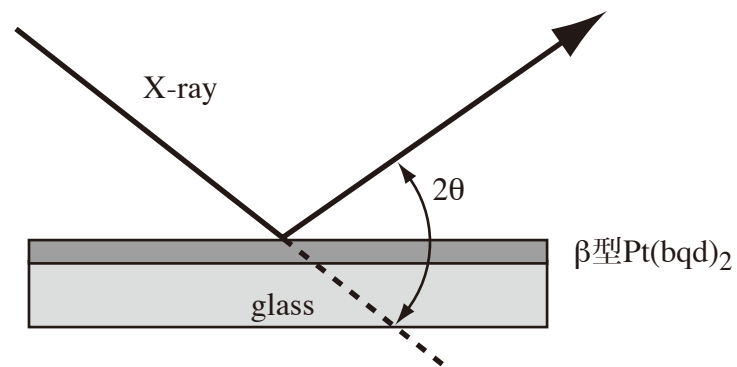
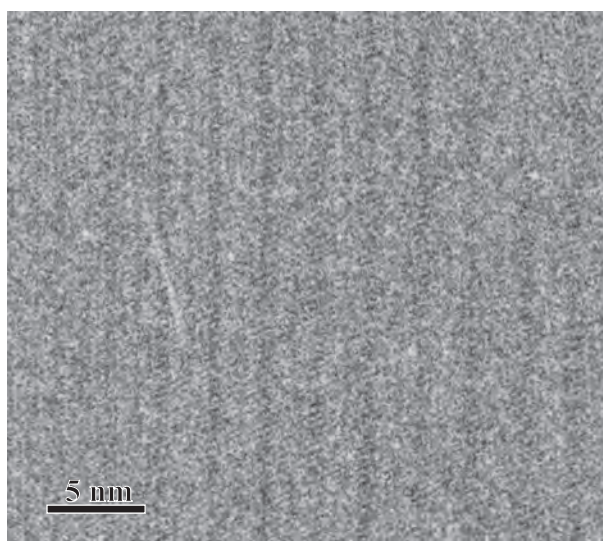
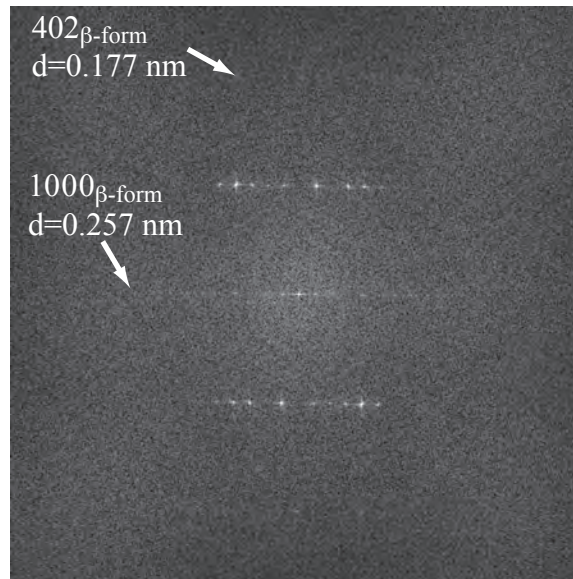


FIGURE 3.1.26 NaCl基板上に作成した β 型 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜から得られたX線回折パターン

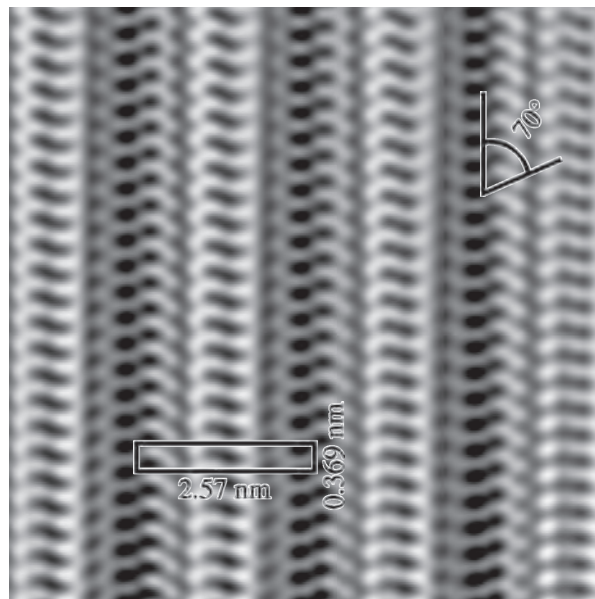
得られた周期は膜面に垂直方向



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.1.27 KCl基板上に作製したPt(bqd)₂薄膜の高分解能電子顕微鏡像 (a) とそのFFTパターン(b)およびFFTフィルタリング像(c)

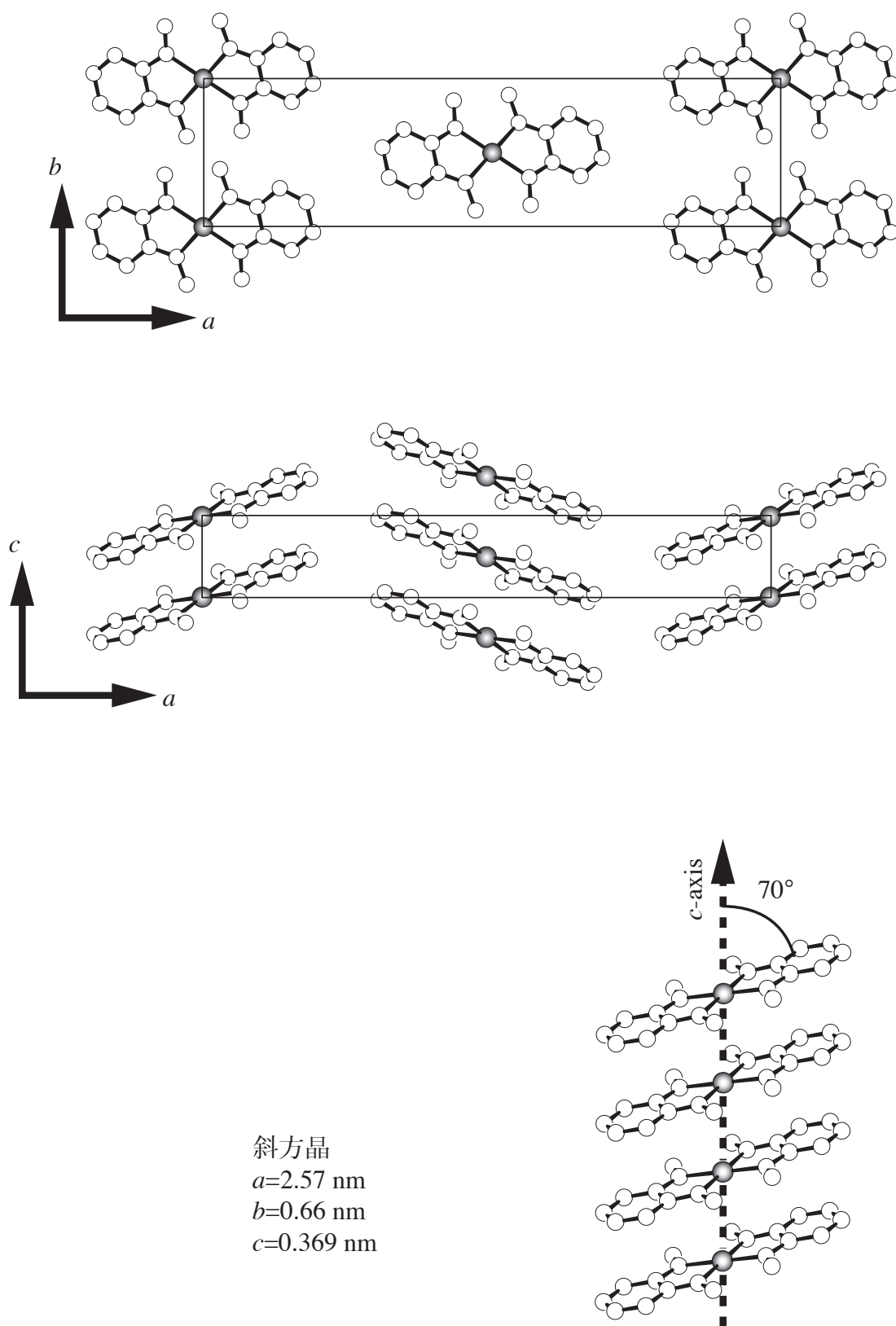
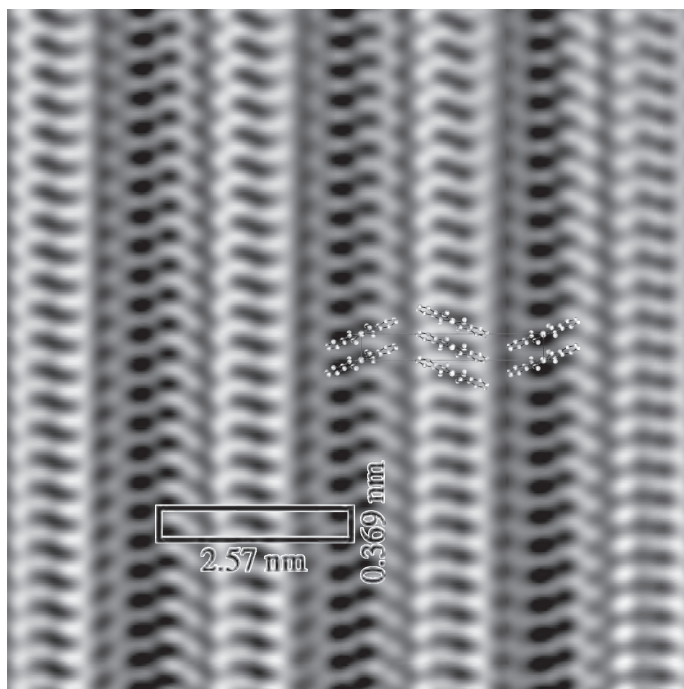
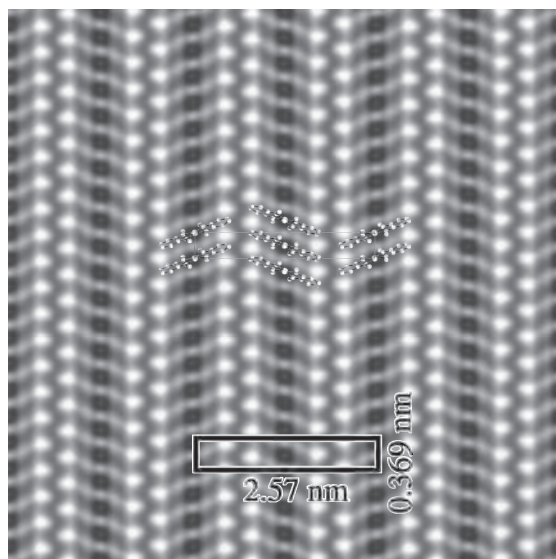


FIGURE 3.1.28 β 型 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の結晶構造



(a) 実験像

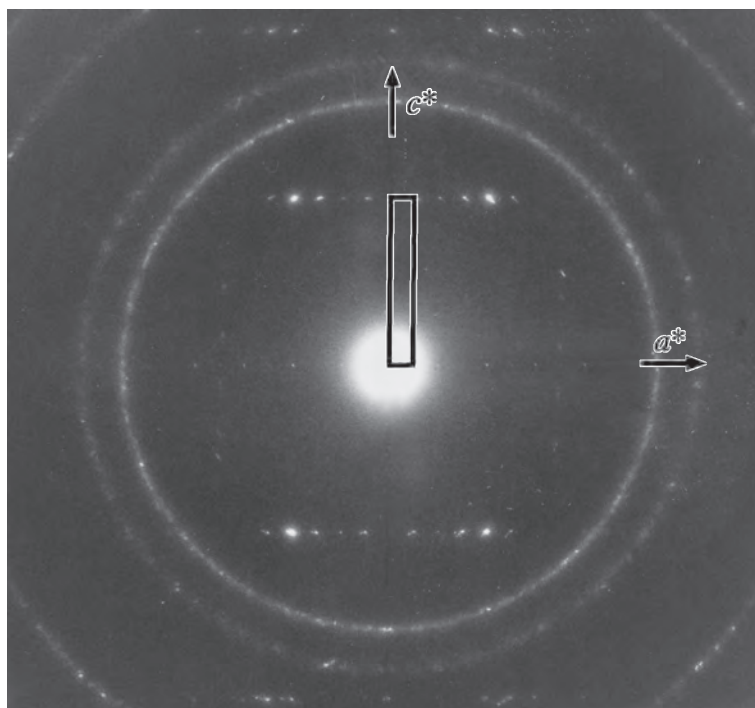


(b) シミュレーション像

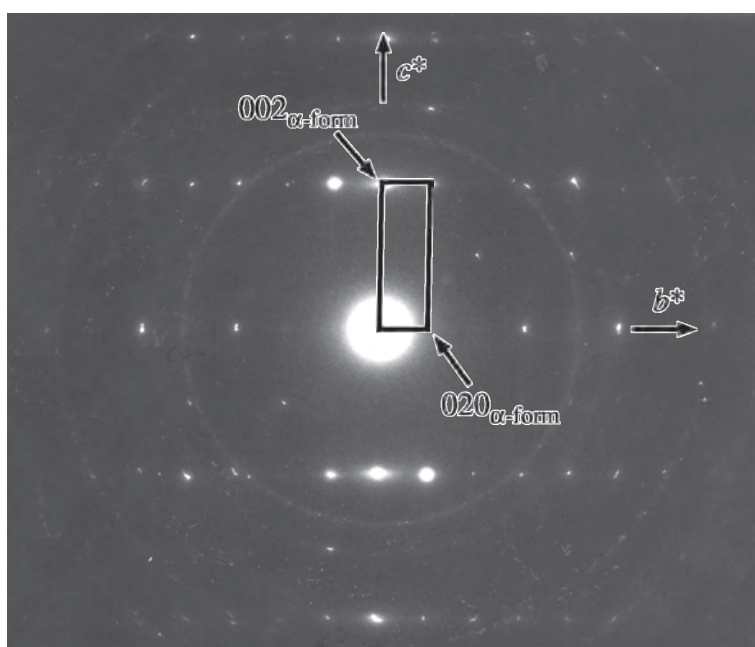
Δf : -12 nm

thickness : 5.2 nm

FIGURE3.1.29 β 型Pt(bqd)₂結晶の実験像(a)とシミュレーション像(b)との比較

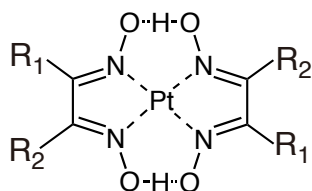
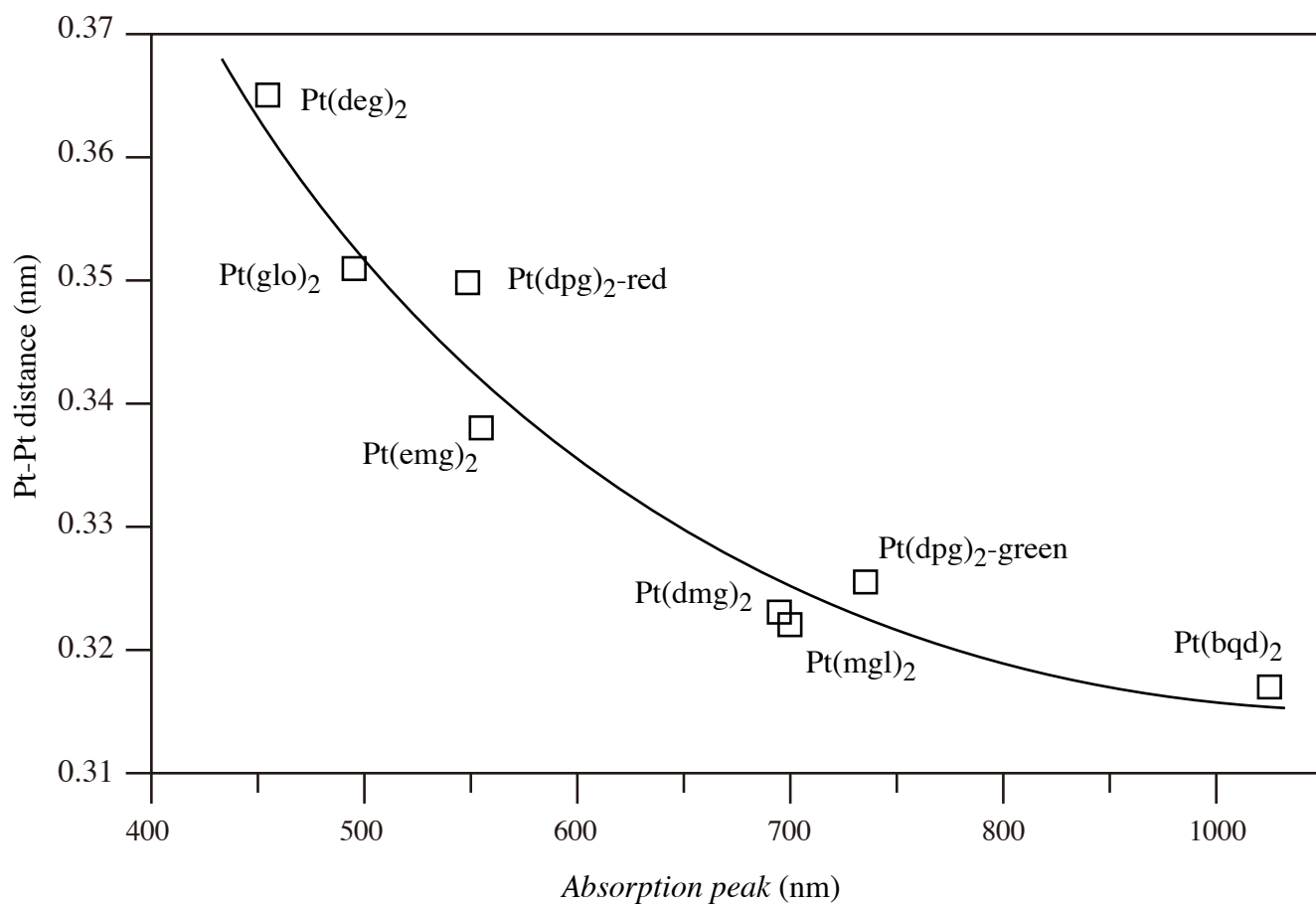


(a)加熱処理前
(β 型結晶)



(b)170°C、30分間加熱処理
(α 型結晶)

FIGURE 3.1.30 NaCl基板上に作製した β 型 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 結晶の加熱処理による相転移



Pt(glo)₂ : R₁=H, R₂=H
 Pt(mgl)₂ : R₁=CH₃, R₂=H
 Pt(emg)₂ : R₁=CH₃, R₂=C₂H₅
 Pt(deg)₂ : R₁=C₂H₅, R₂=C₂H₅

FIGURE 3.1.31 白金ジオンジオキシム類の金属間距離と5d_{z2}-6p_z遷移吸収ピーク位置との関係

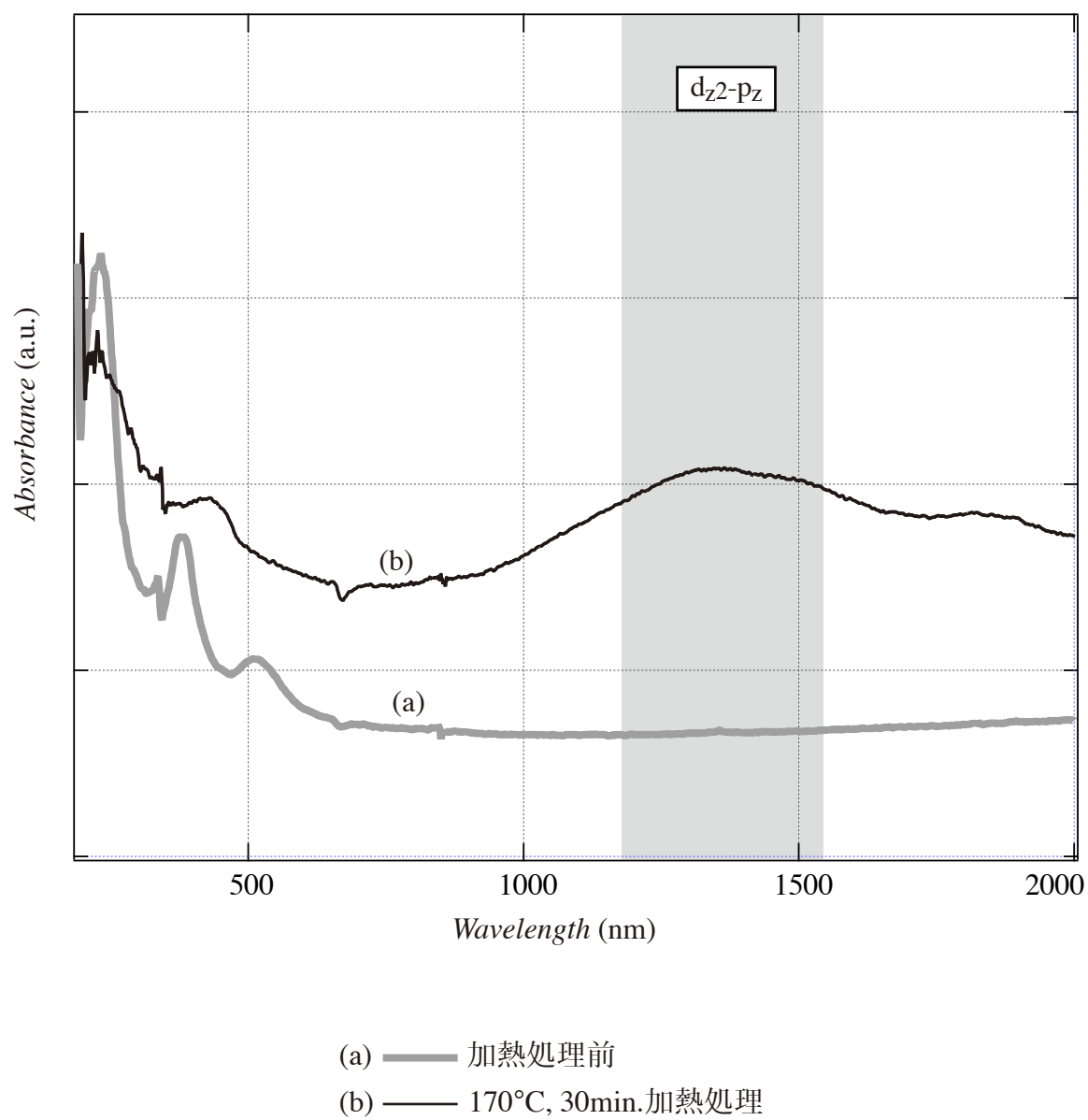


FIGURE 3.1.32 KCl上に基板温度室温で作製したPt(bqd)₂薄膜の加熱処理によるUV-Vis-NIRスペクトル変化

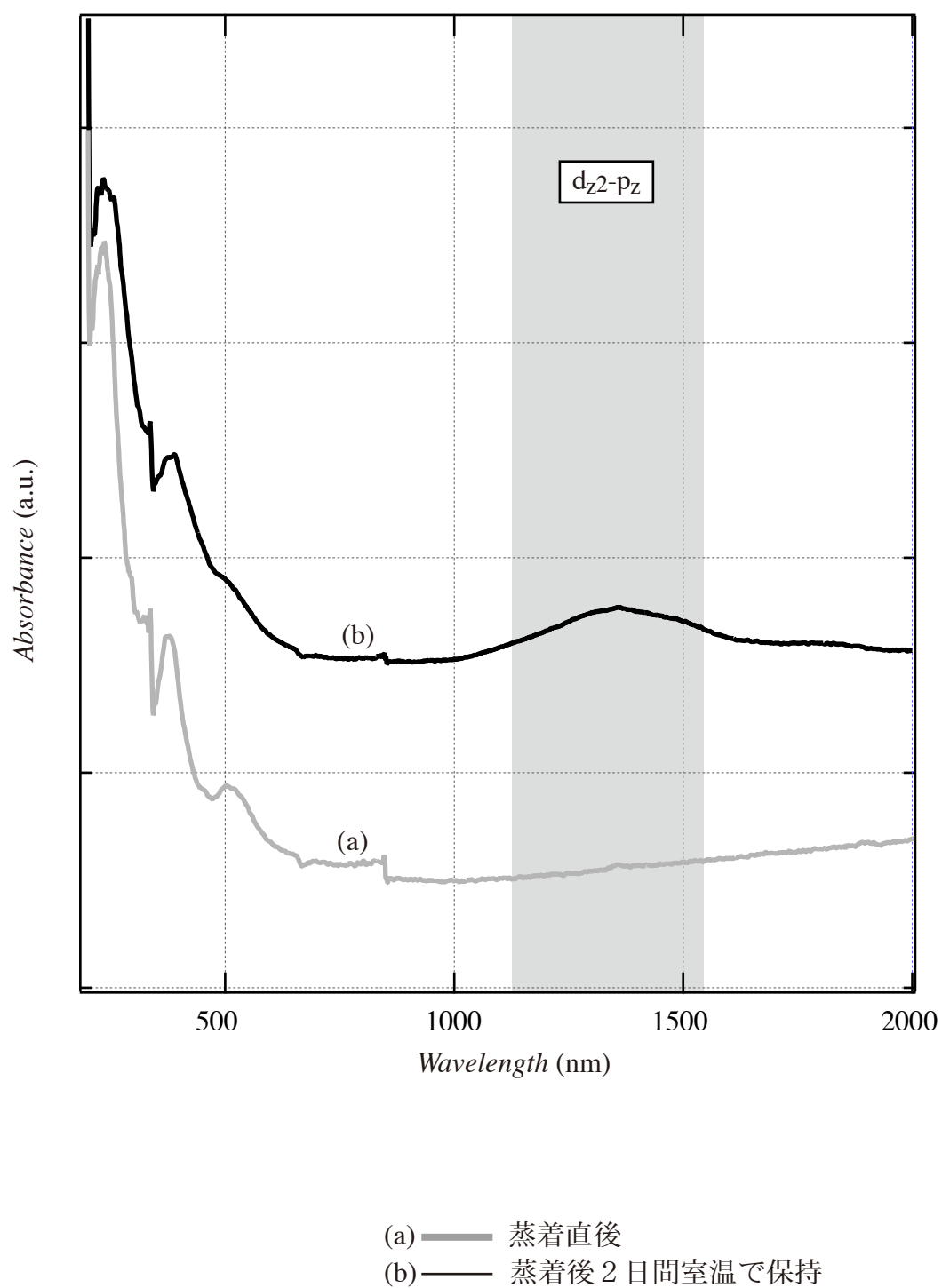
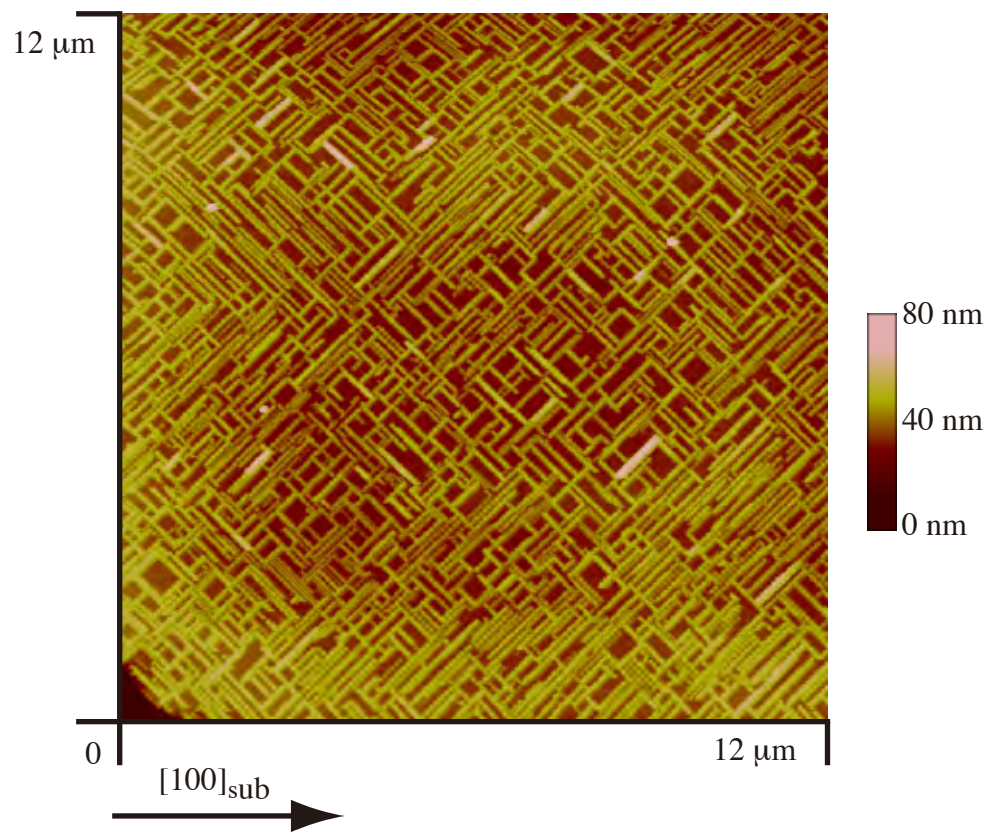
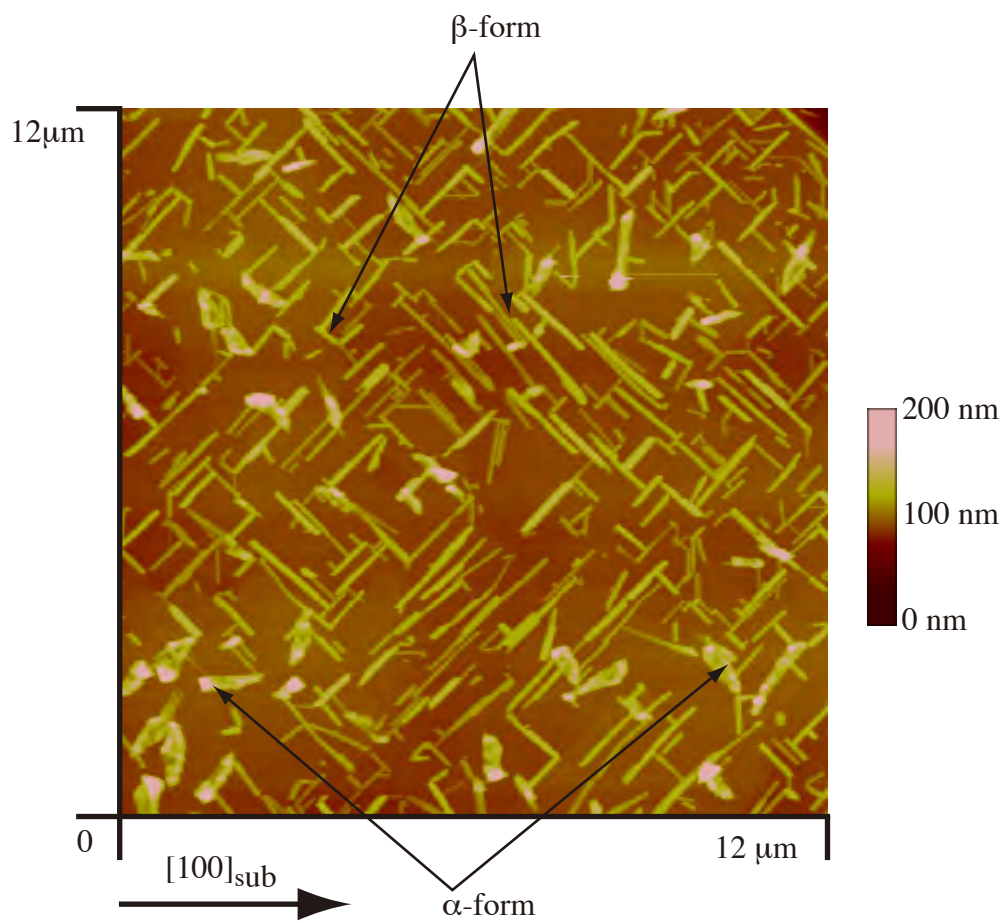


FIGURE 3.1.33 KBr上に室温で作製したPt(bqd)₂薄膜の相変化によるUV-Vis-NIRスペクトル変化

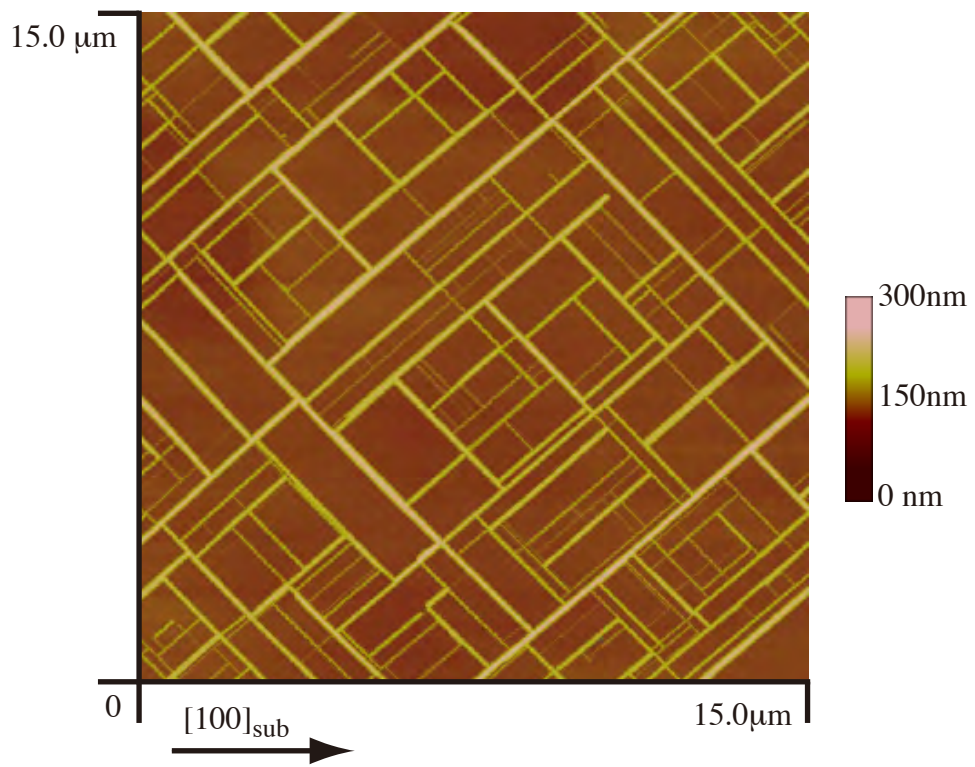


(a) on KCl

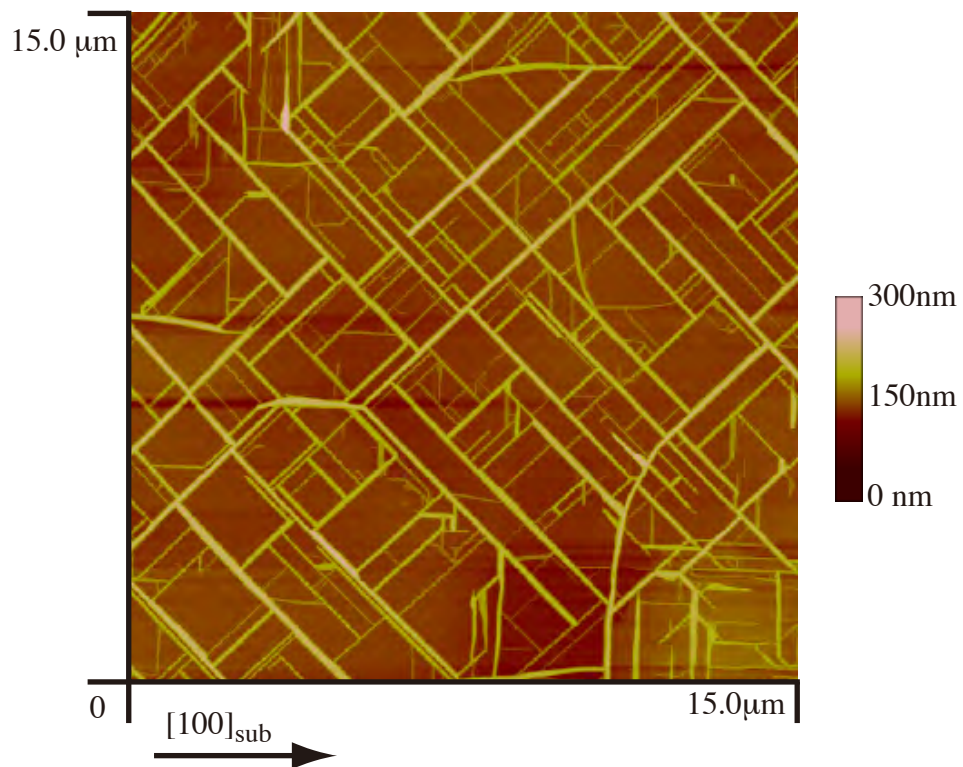


(b) on KBr

FIGURE 3.1.34 KCl(a)およびKBr(b)基板上に室温で作製したPt(bqd)₂薄膜のAFM像



(a) on KCl



(b) on KBr

FIGURE 3.1.35 KCl(a)およびKBr(b)基板上に50°Cで作製したPt(bqd)₂薄膜のAFM像

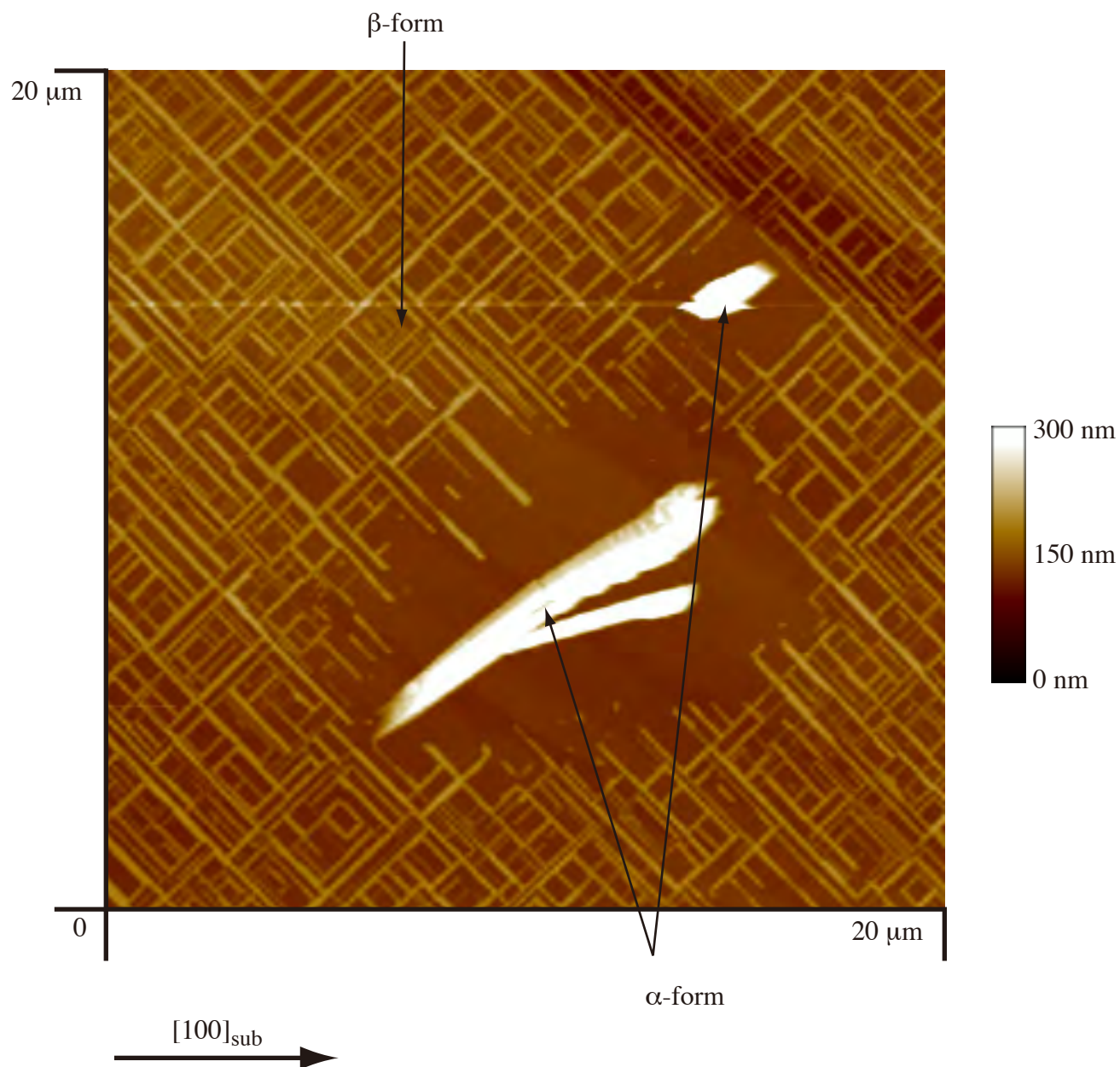


FIGURE 3.1.36 KCl基板上に室温で作製したPt(bqd)₂薄膜の熱処理後のAFMイメージ
 形成された α 型結晶のまわりでは β 型結晶はなくなっている。

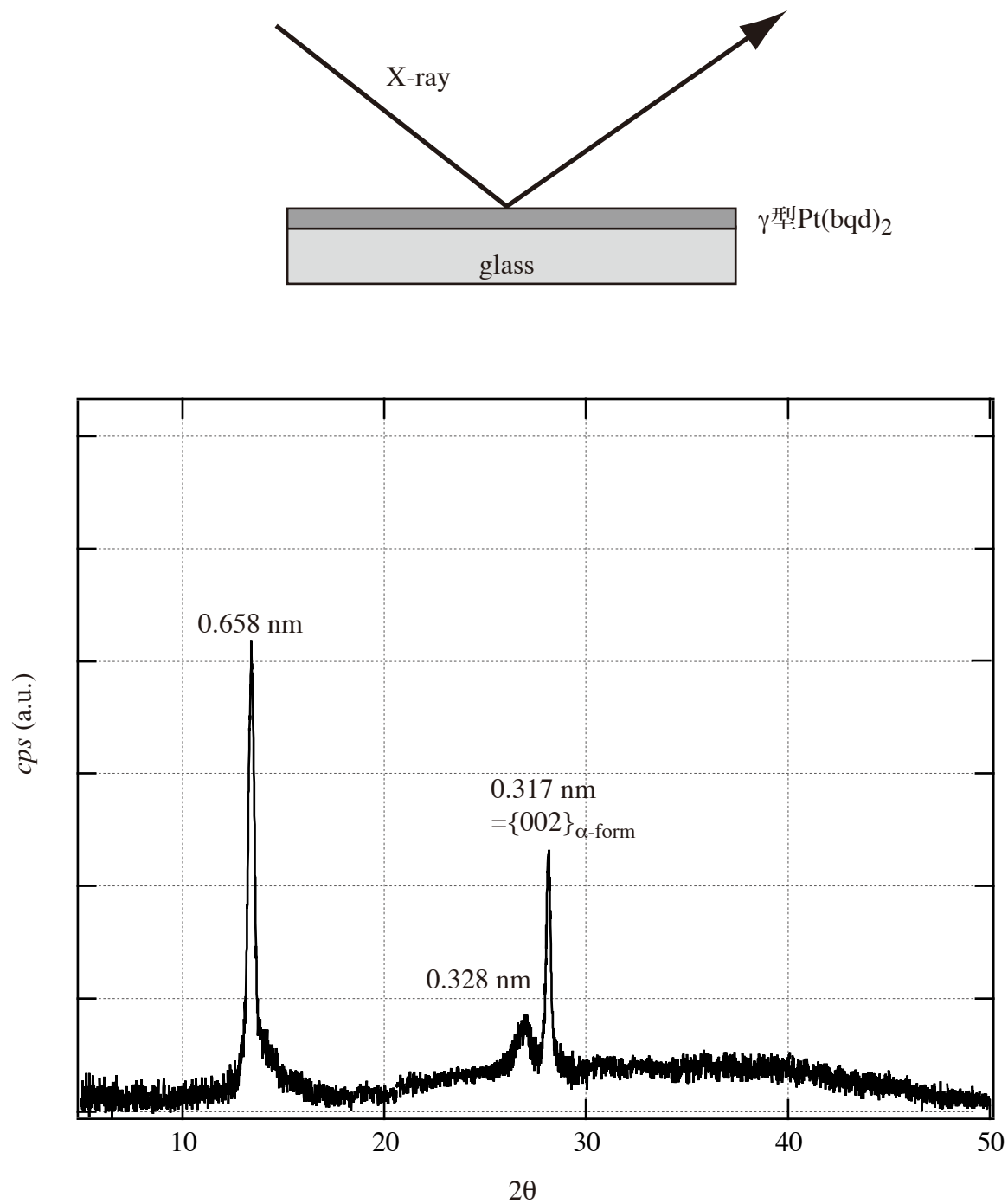


FIGURE 3.1.37 γ 型 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ 薄膜から得られたX線回折パターン

glass試料台上に移した膜面に垂直方向の周期が得られる。
ただし、混在した α 型からの反射も見られる。

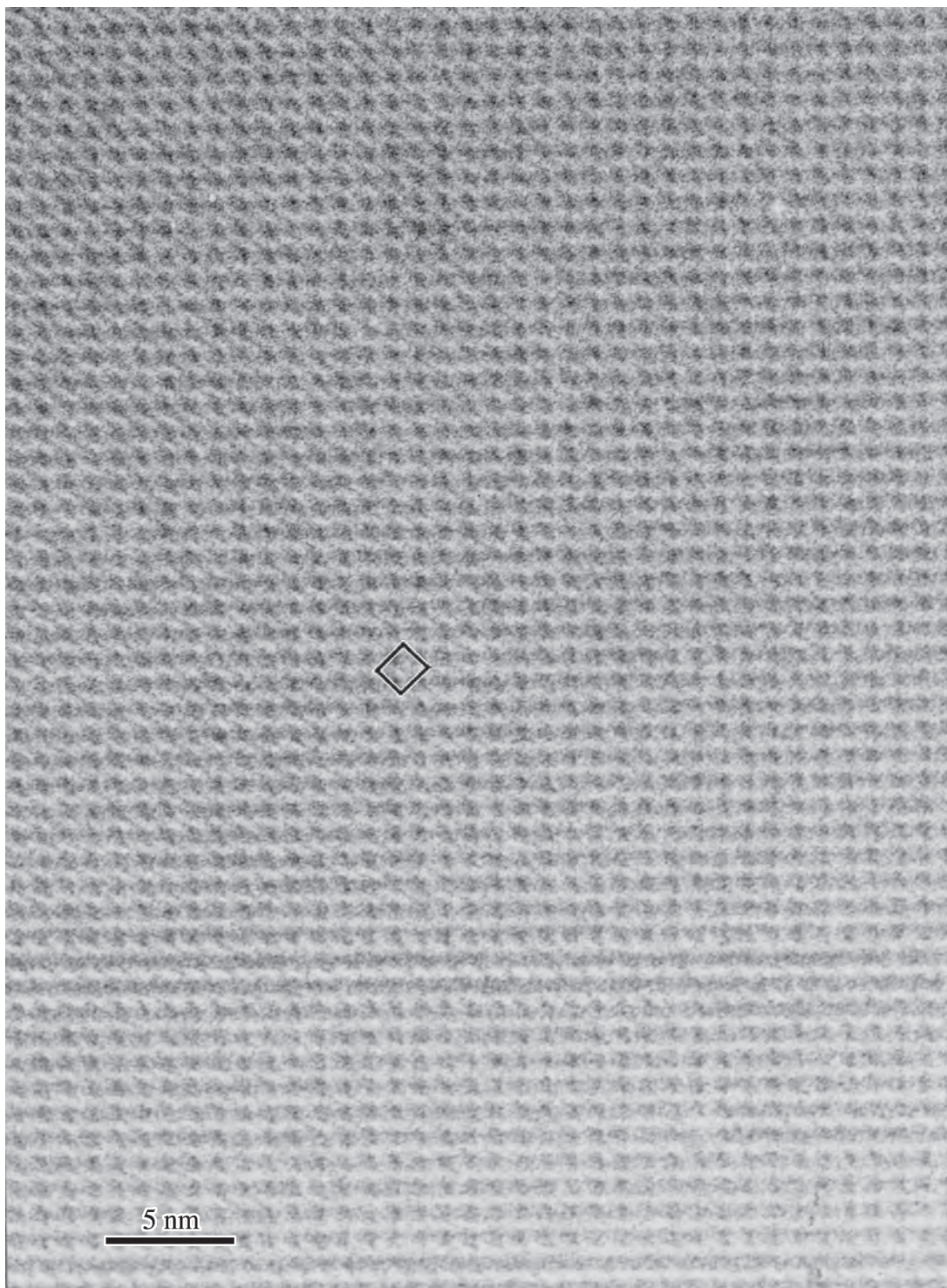


FIGURE 3.1.38 KI基板上に室温で作製した γ 型Pt(bqd)₂薄膜の
高分解能電子顕微鏡像

図中の四角は単位胞を示す。

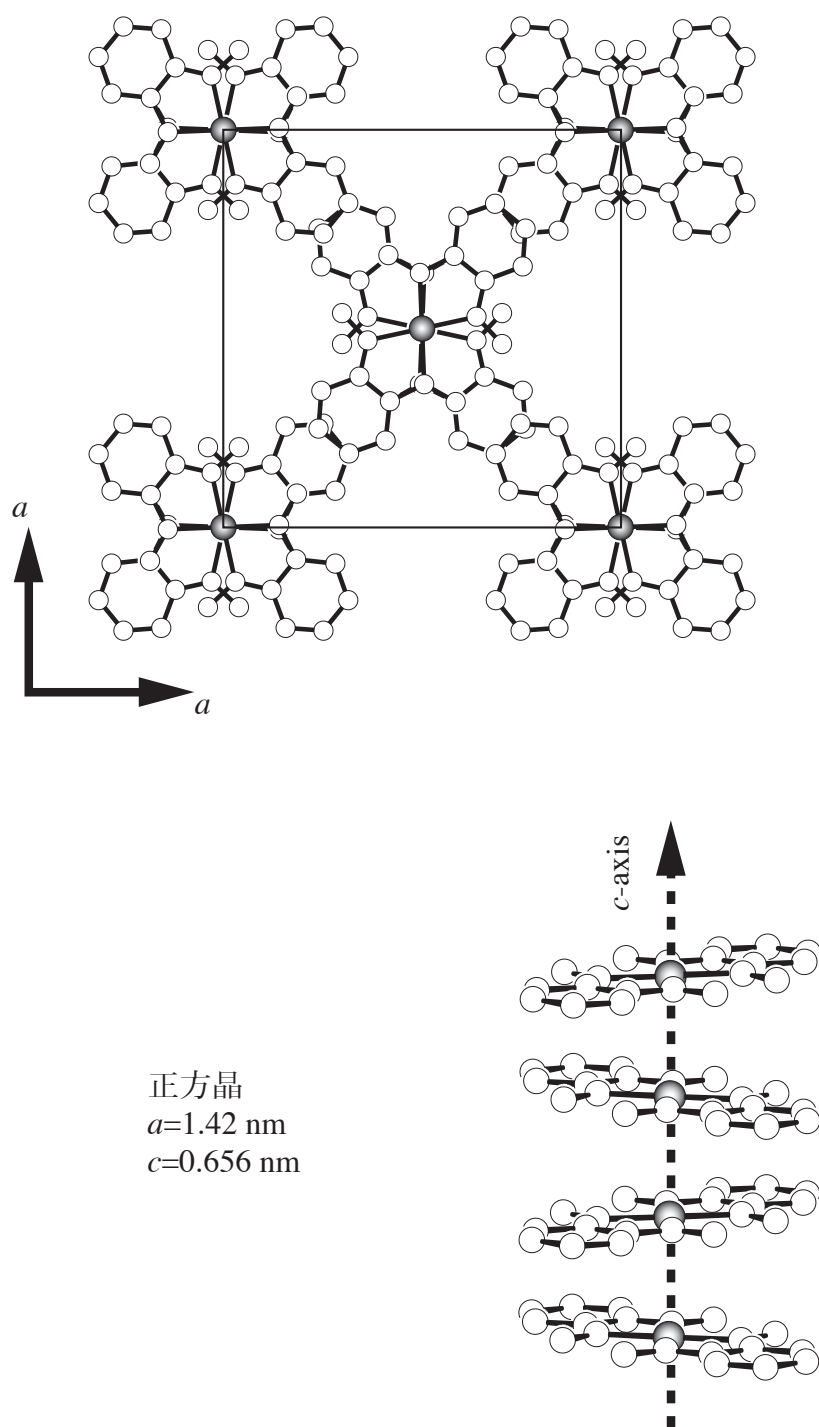


FIGURE 3.1.39 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の結晶構造
(γ -form)

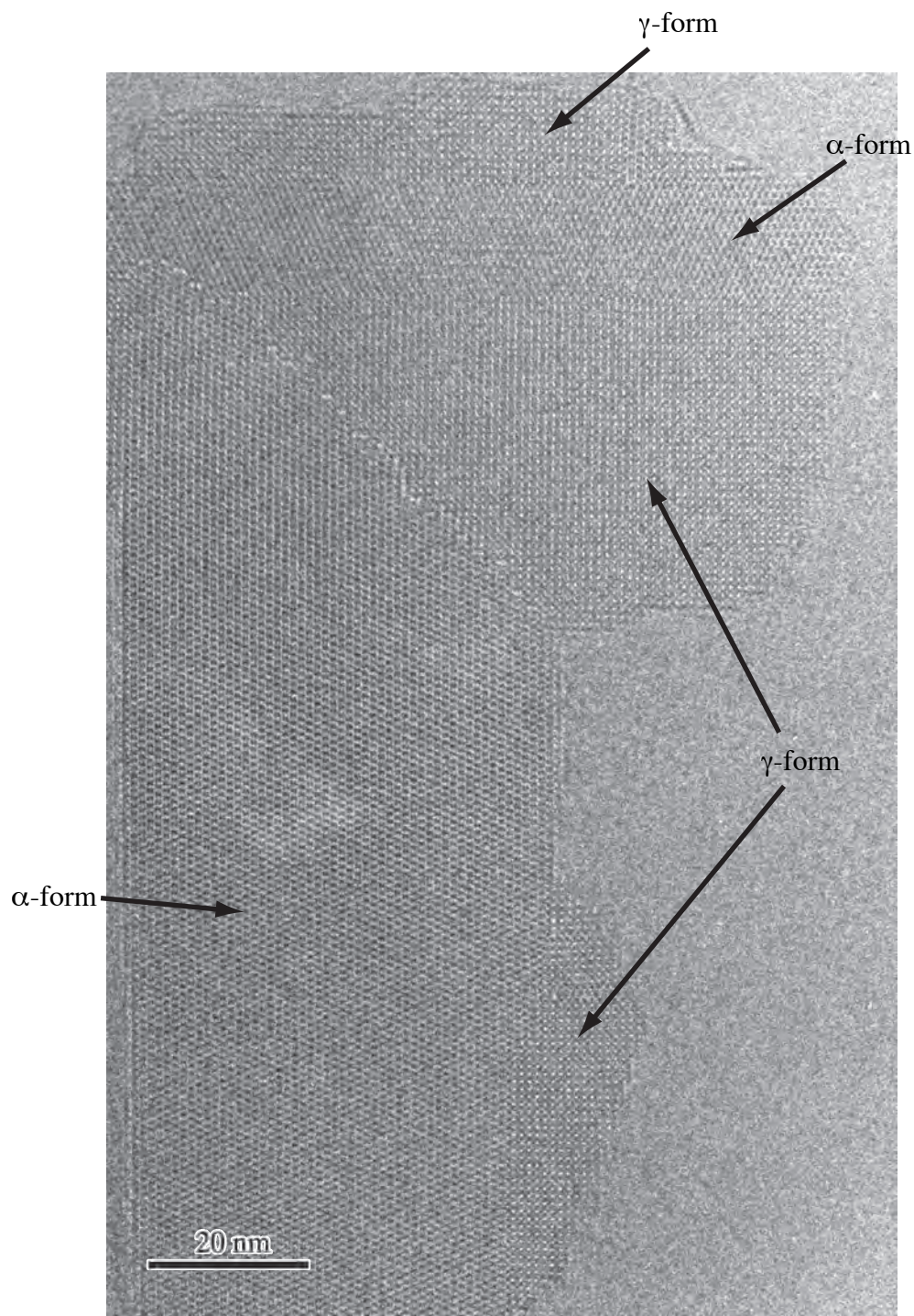
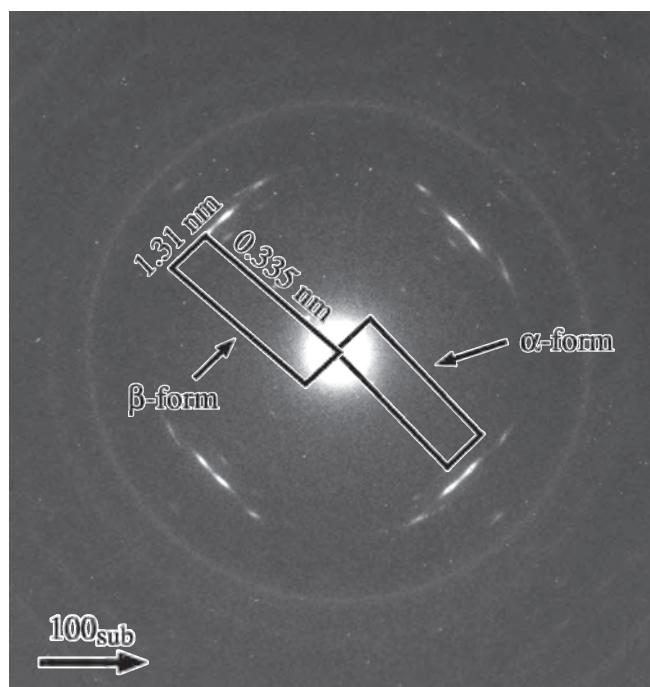


FIGURE3.1.41 KI基板上に作製したPt(bqd)₂薄膜の
高分解能電子顕微鏡像

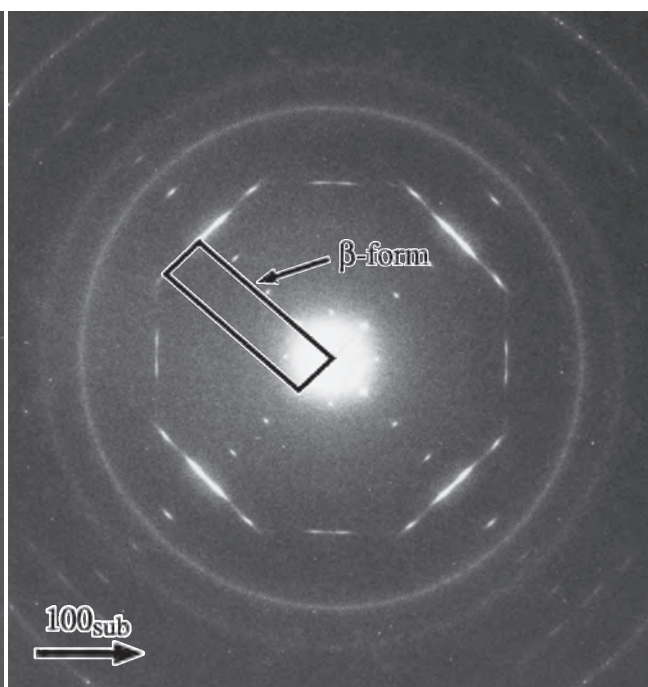
α-form、γ-formが混在。

基板	アルカリハライドの {110}格子間隔	基板{110}に一致する β 型の格子間隔	ミスフィット
NaCl $a=0.563$ nm	$d_{110}=0.398$ nm	$d_{600}=0.428$ nm $d_{001}=0.369$ nm	+7.5% -7.3%
KCl $a=0.629$ nm	$d_{110}=0.445$ nm	$d_{110}=0.514$ nm $d_{600}=0.428$ nm	+15.5% -3.8%
KBr $a=0.660$ nm	$d_{110}=0.467$ nm	$d_{110}=0.514$ nm $d_{600}=0.428$ nm	+10.1% -8.4%

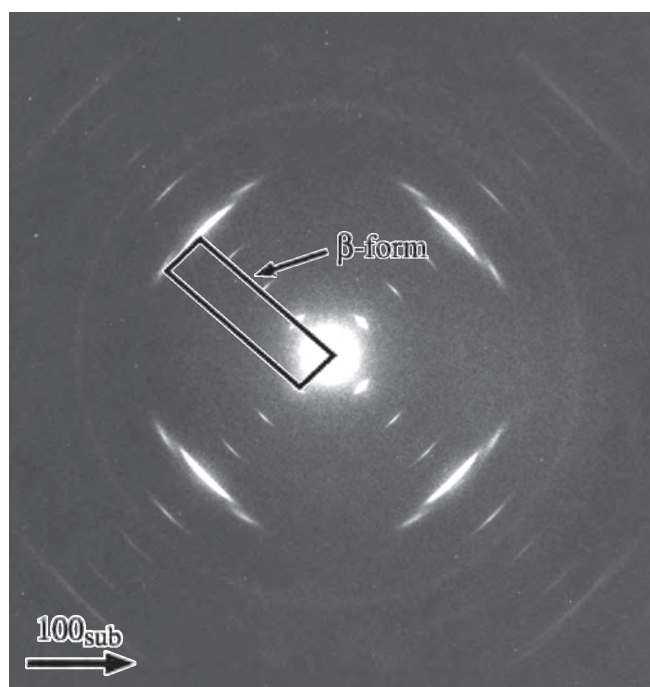
TABLE 3.1.1 β 型Pt(bqd)₂の格子間隔と基板{110}格子間隔
でのミスフィット



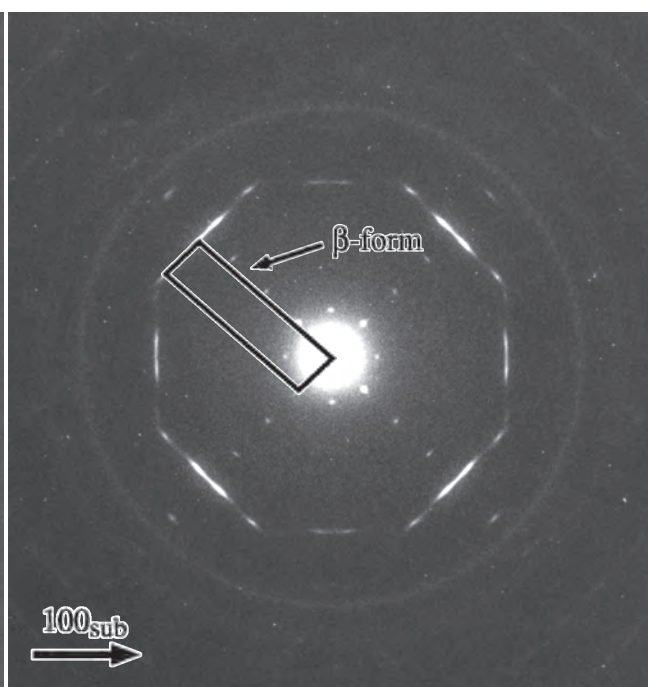
(a) on KCl



(b) on KBr



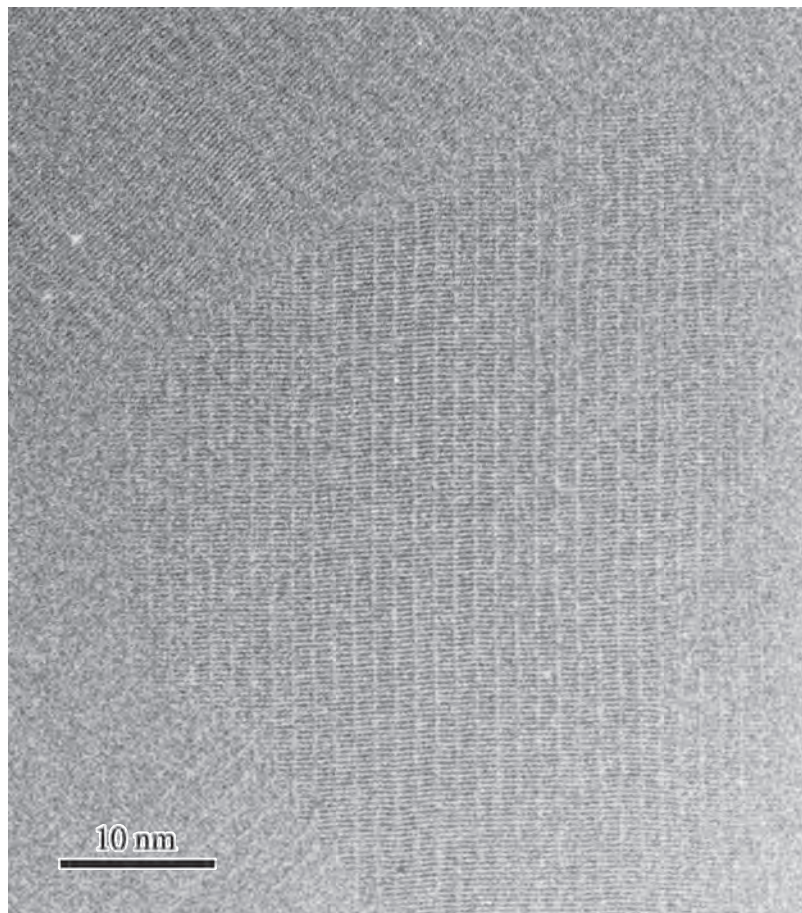
(c) on NaCl



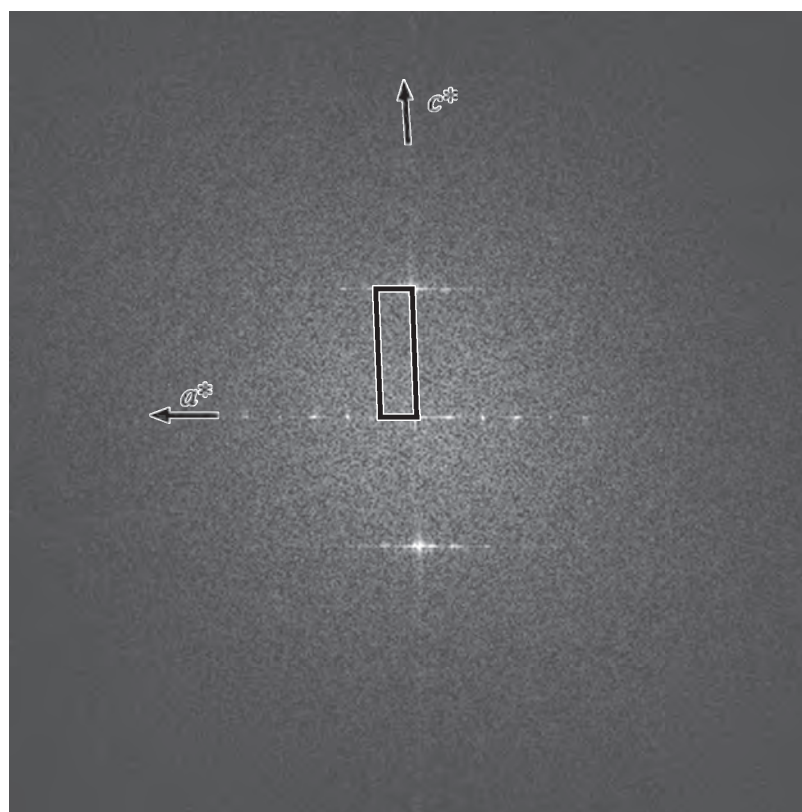
(d) on KI

FIGURE 3.1.42 Ni(salen)薄膜のHREDパターン
(基板温度：室温)

4種類の基板上すべてでβ型結晶の形成が確認される。
ただしKCl基板上ではβ型結晶とともにα型結晶が形成されている。



(a)



(b)

FIGURE 3.1.43 KBr基板上に作製したNi(salen)薄膜の
高分解能電子顕微鏡像(a)と
その高速フーリエ変換パターン(b)

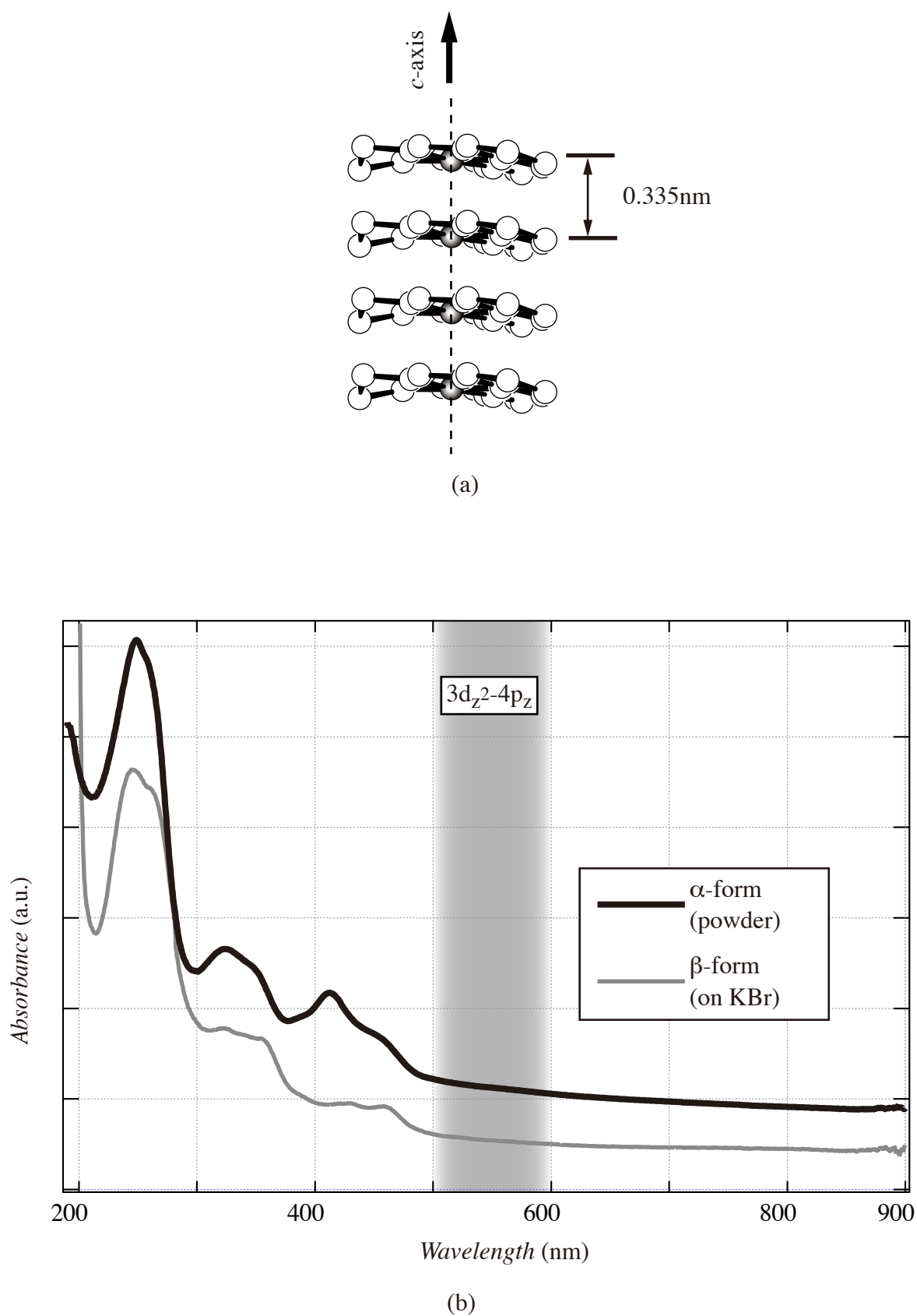


FIGURE 3.1.44 Ni(salen)分子による一次元金属鎖(a)とUV-Vis吸収スペクトル(b)との関係

α 型、 β 型ともに一次元金属鎖の存在を示す吸収は現れない。

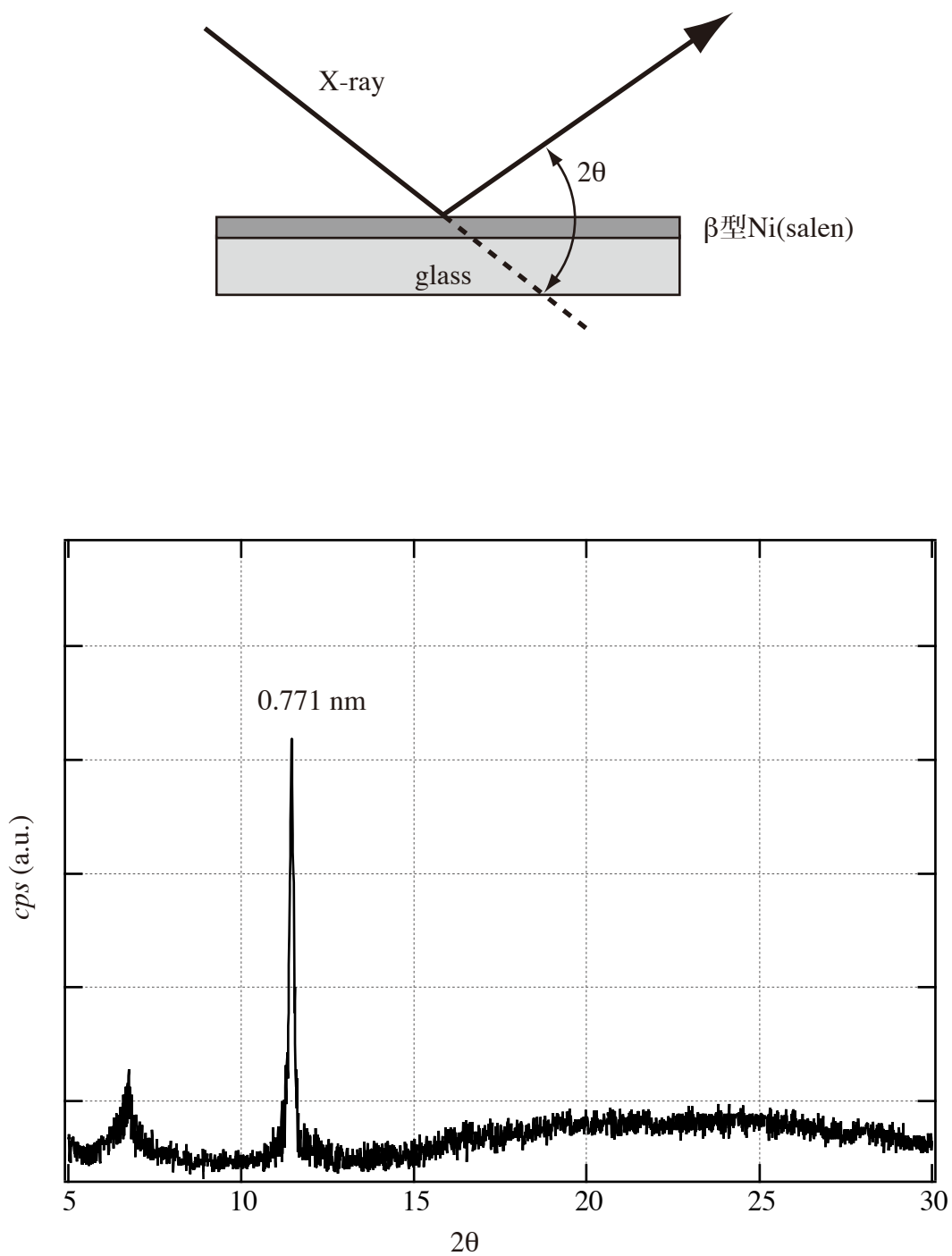


FIGURE 3.1.45 β 型Ni(salen)薄膜から得られたX線回折パターン

得られた周期は膜面に垂直方向

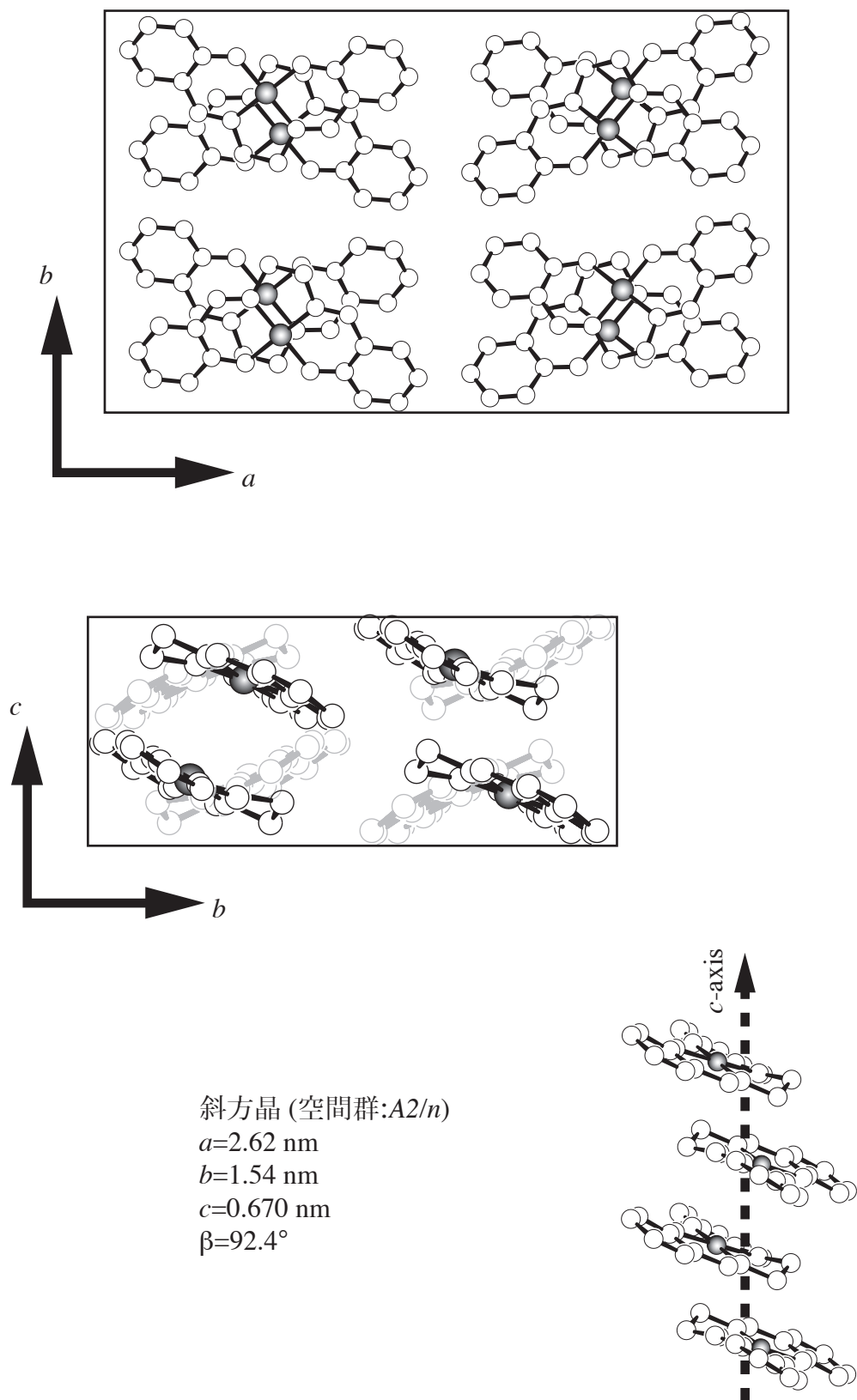
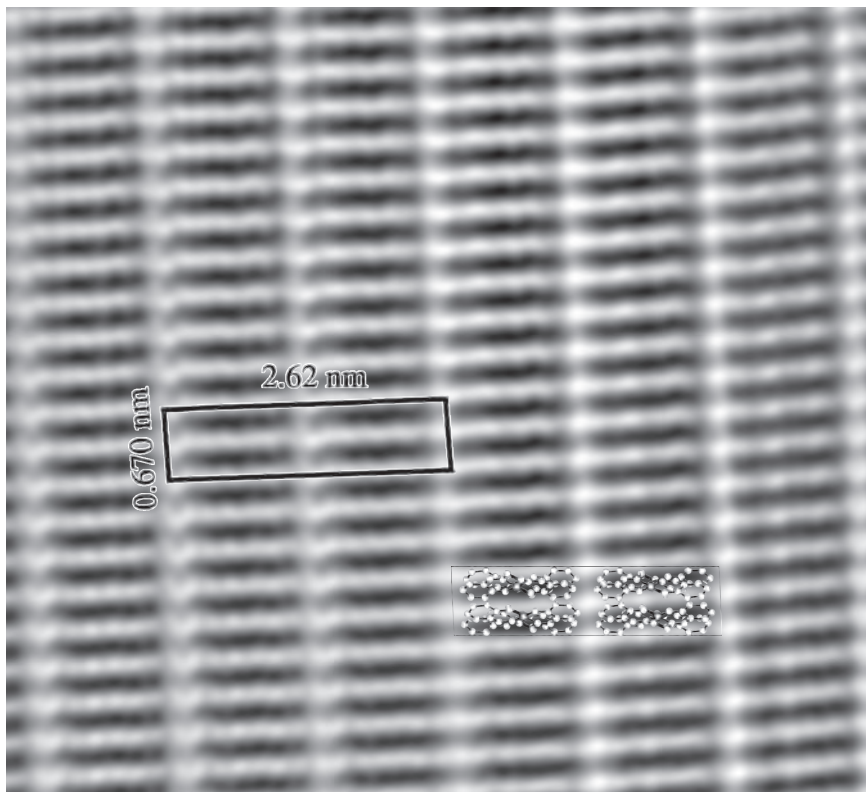
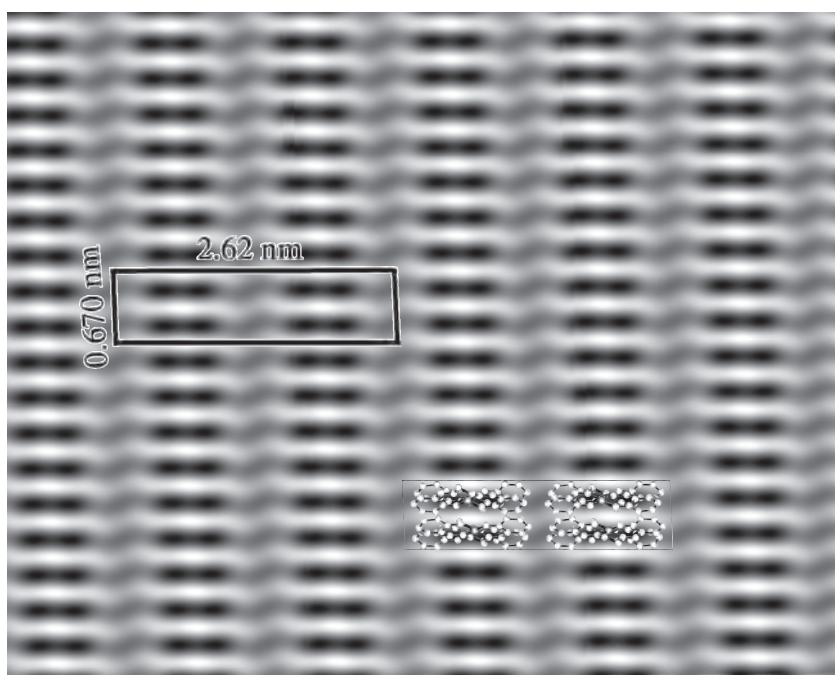


FIGURE 3.1.46 Ni(salen)の結晶構造
(β -form)



(a)



(b)シミュレーション像

Δf : -8.0 nm

thickness : 2.0 nm

FIGURE 3.1.47 β 型Ni(salen)薄膜の実測像(a)と
 b 軸投影シミュレーション像(b)

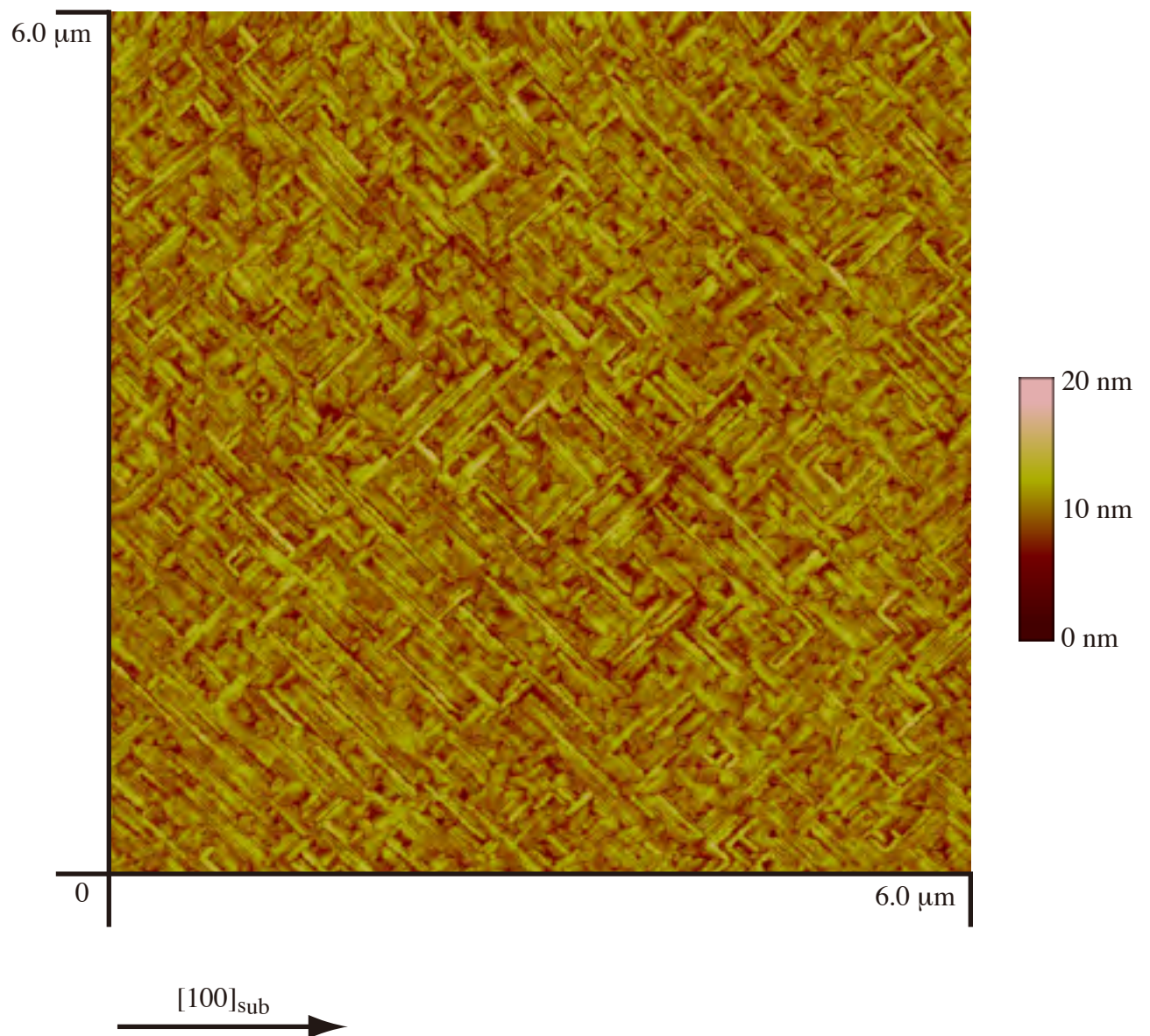
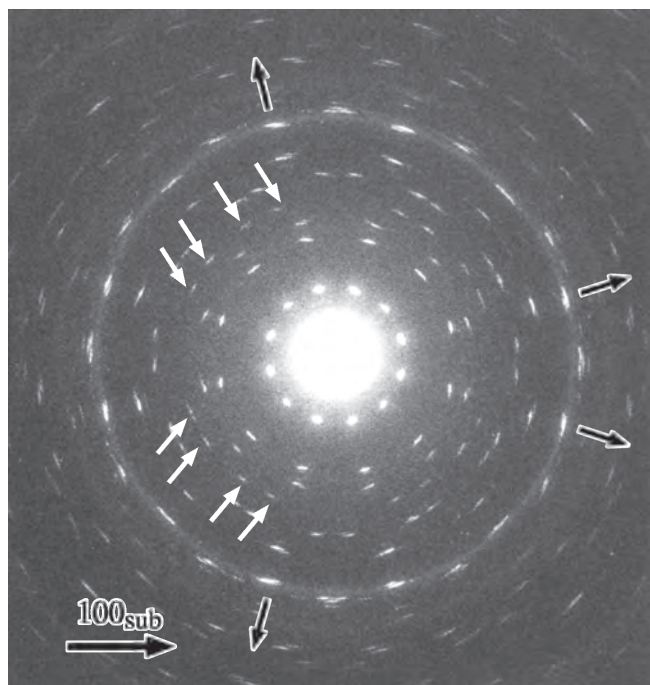
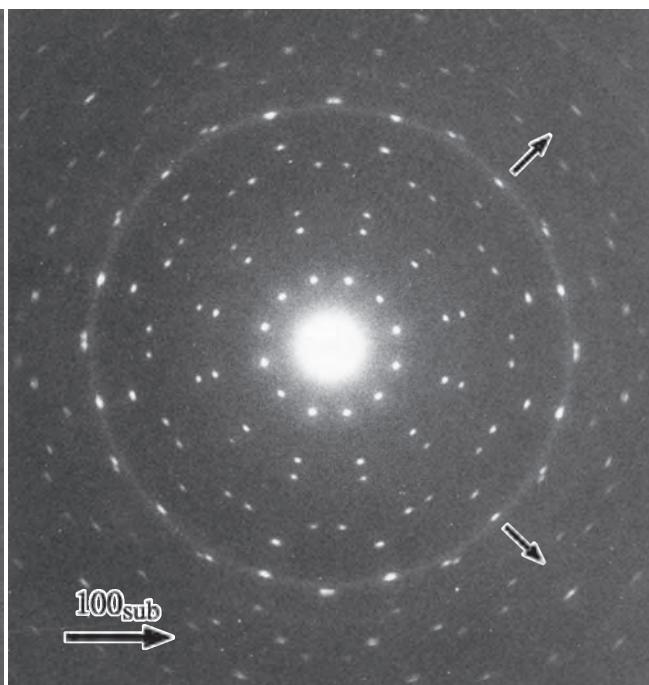


FIGURE 3.1.48 KCl基板上に室温で作製したNi(salen)の結晶構造
(β -form)

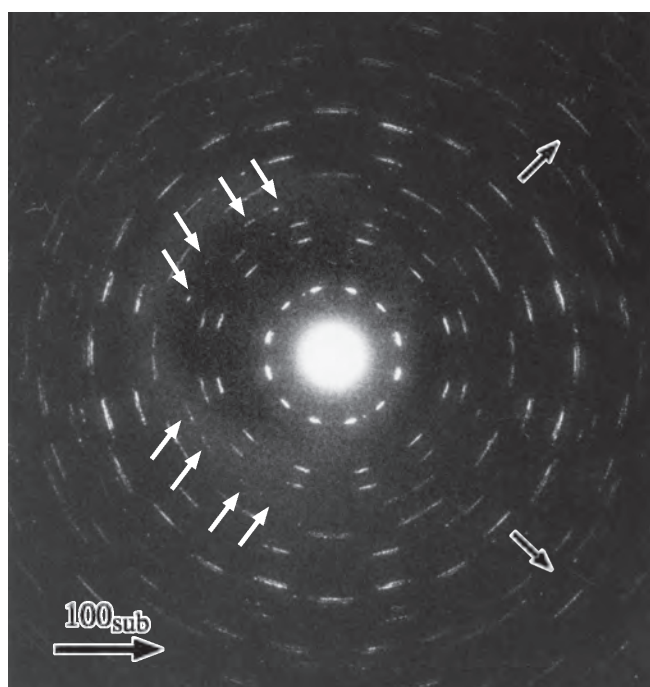
基板の $[110]$ 方向にそってNi(salen)の針状結晶が成長しているのが確認される。



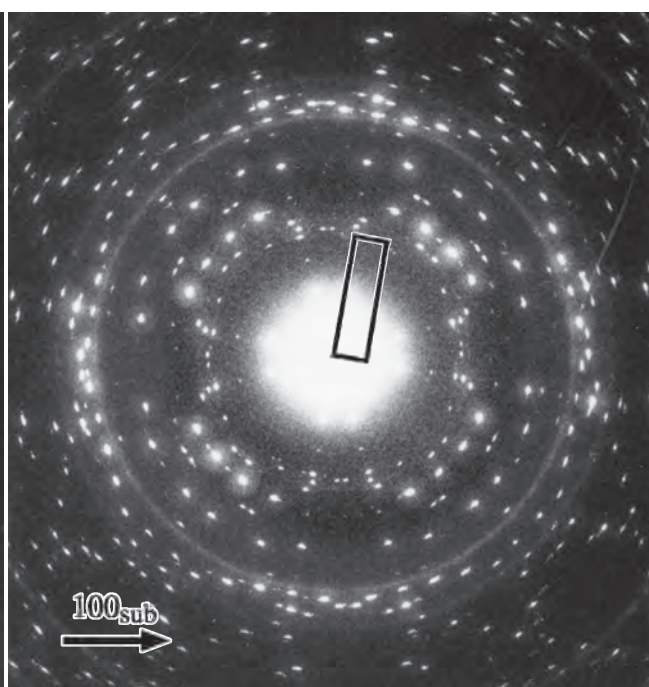
(a) on KCl



(b) on KBr



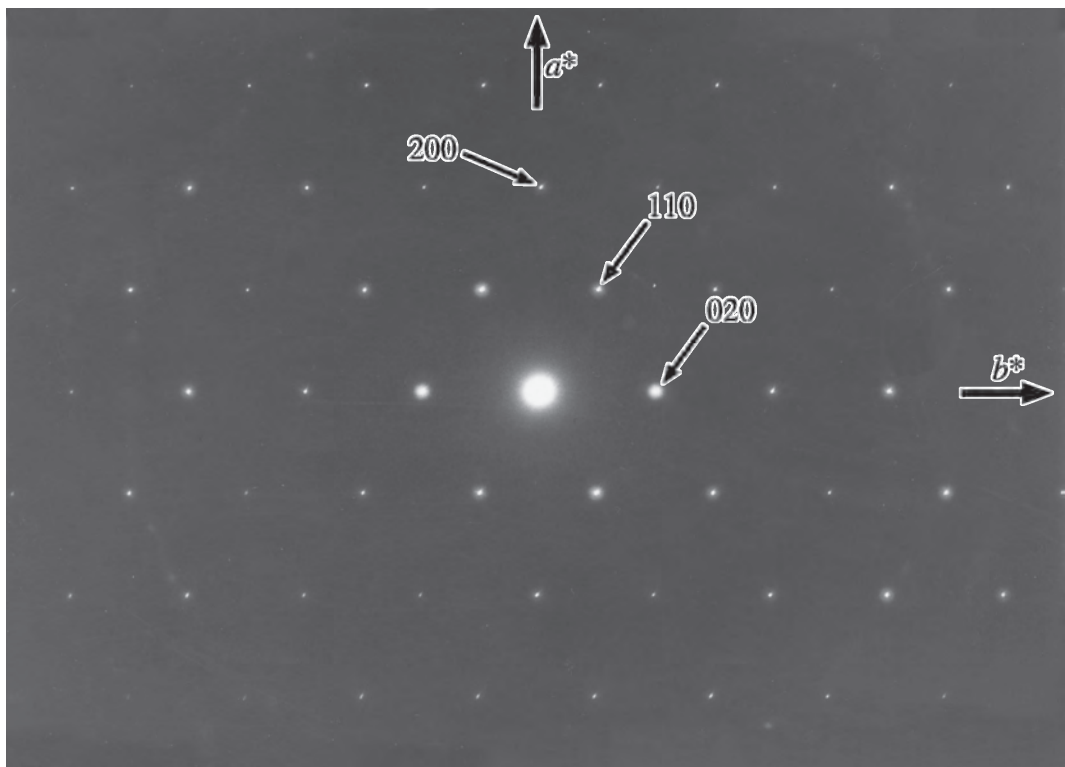
(c) on NaCl



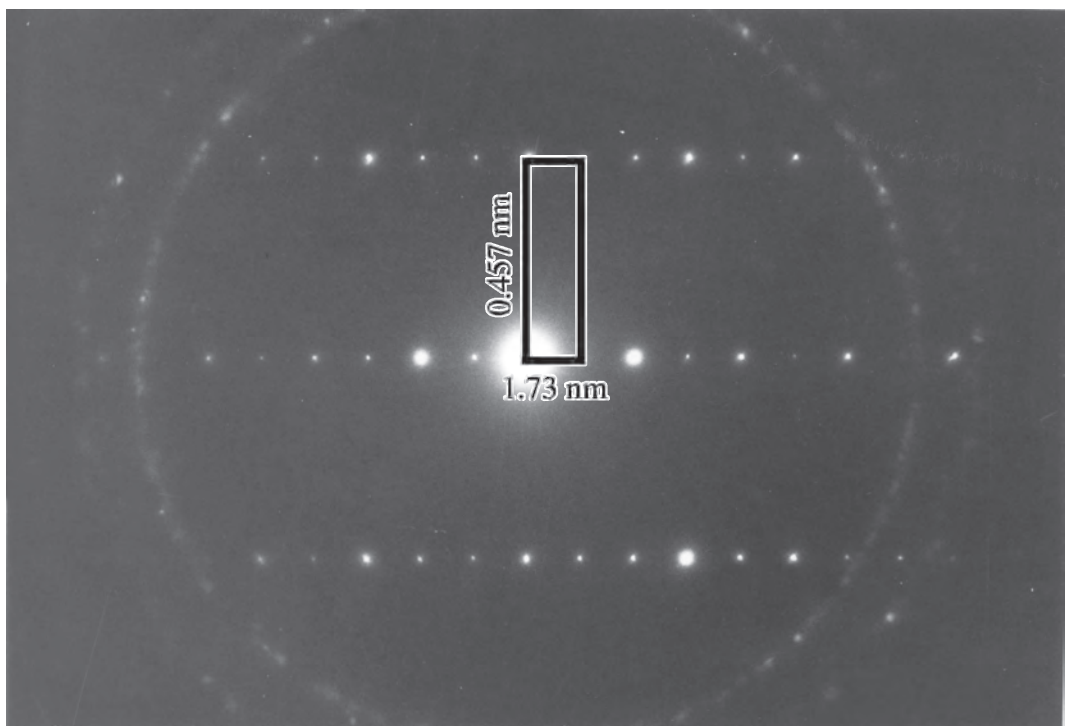
(d) on KI

FIGURE 3.1.49 DTHXBQ薄膜のHREDパターン
(基板温度：室温)

黒矢印は α 型DTHXBQの a^* 軸または b^* 軸方向を示す。
白矢印はバルク構造と異なる(β 型)回折スポットであり、
KI基板上では β 型結晶のみが見られる。

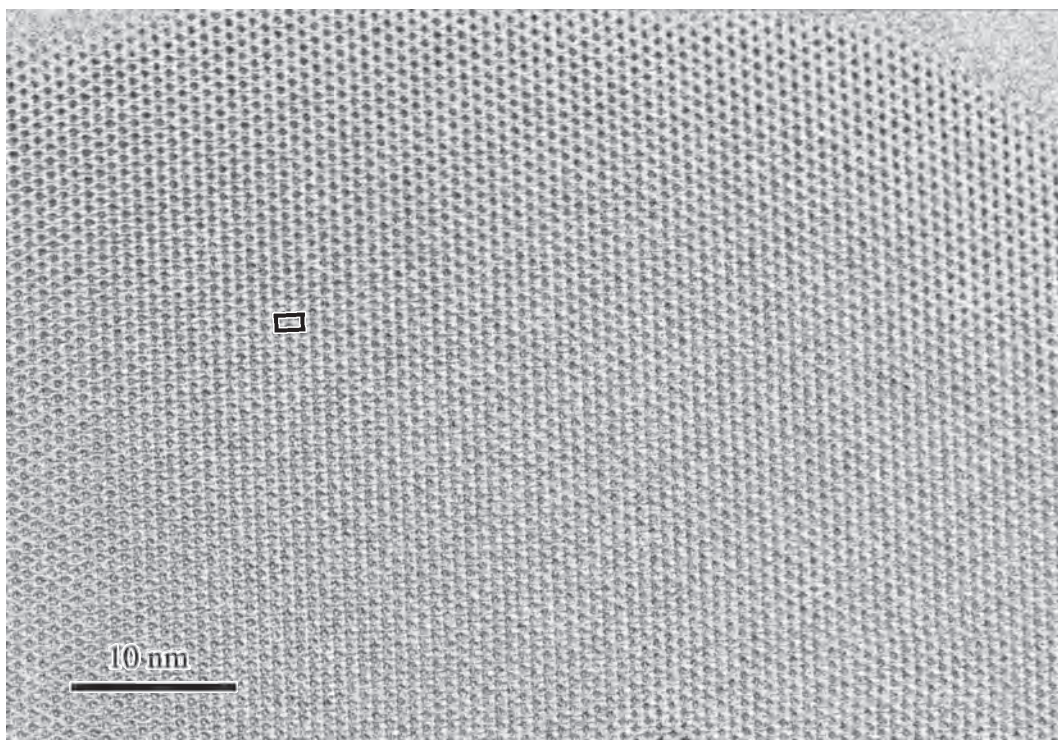


(a) on KBr (α 型)

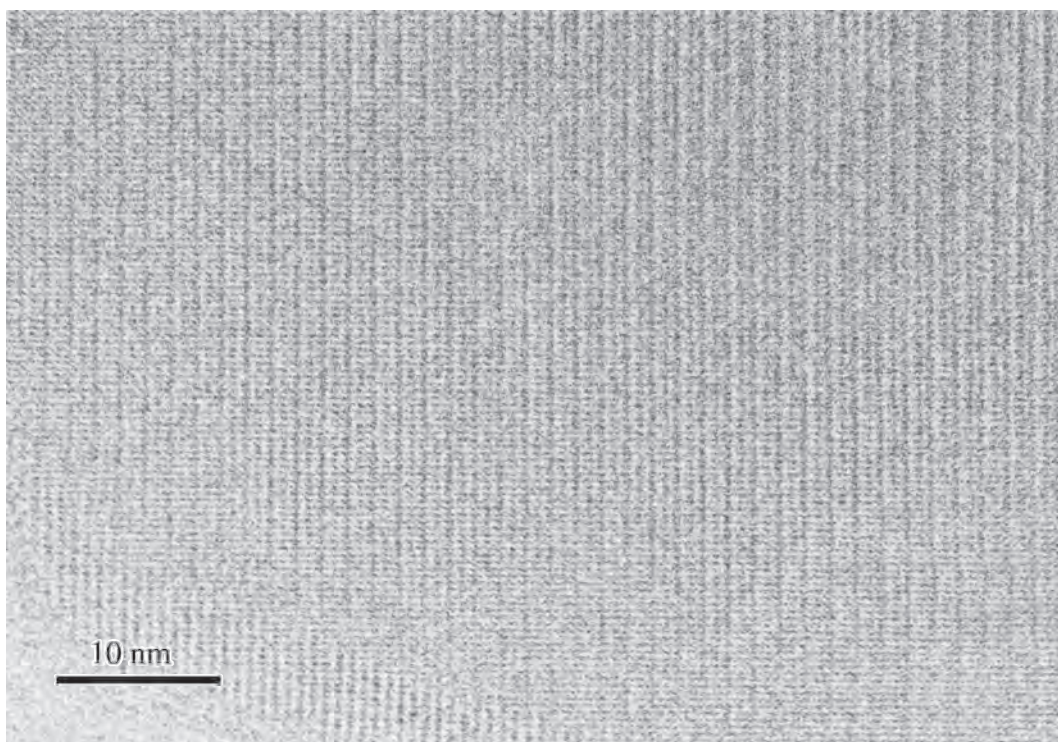


(b) on KI (β 型)

FIGURE 3.1.50 DTHXBQ薄膜のSAEDパターン
(基板温度：室温)



(a) KCl に作成した α 型結晶の ab 面
(c 軸投影像)



(b) KI 上に作成した β 型結晶

FIGURE 3.1.51 DTHXBQ薄膜の高分解能電子顕微鏡像
(基板温度：室温)

図中(a)においては長方形で単位胞を示した。

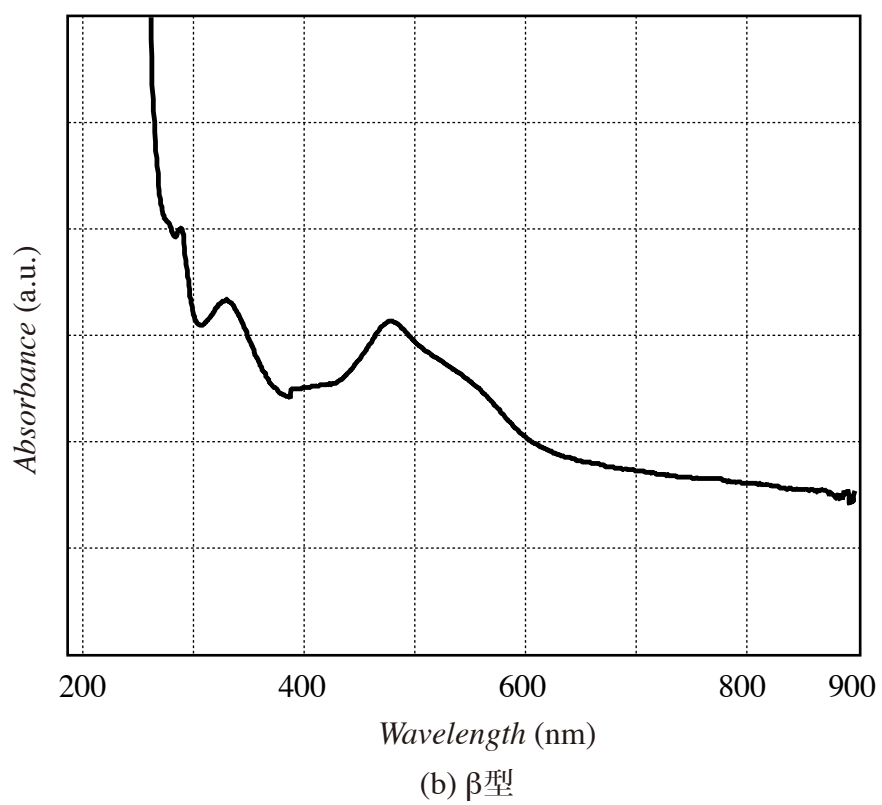
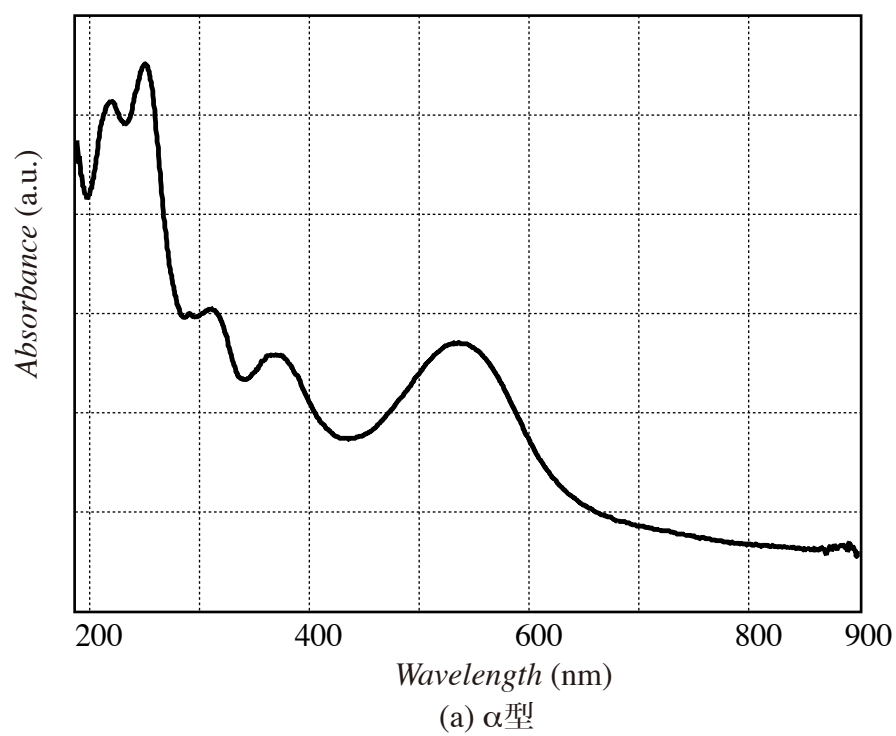


FIGURE 3.1.52 KBr基板上(a)とKI基板上(b)に作製したDTHXBQ薄膜のUV-Visスペクトル

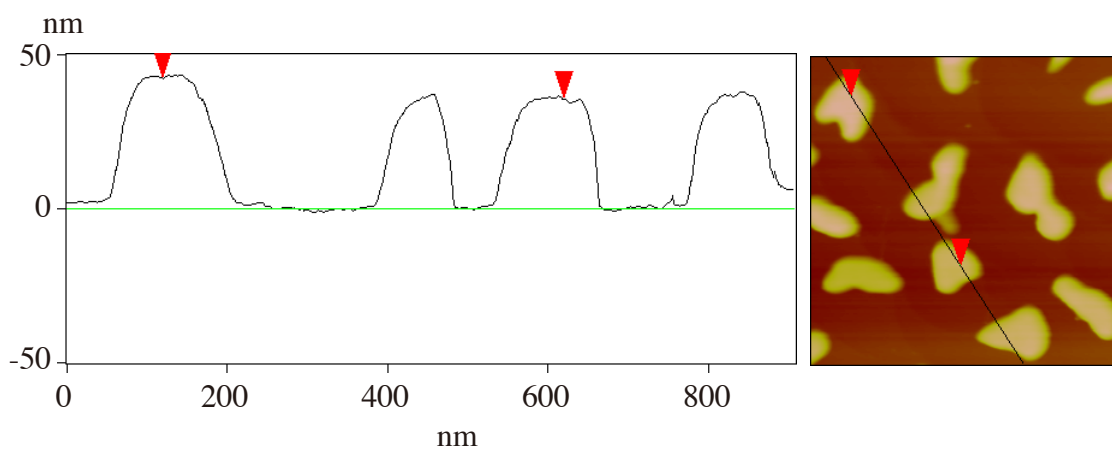
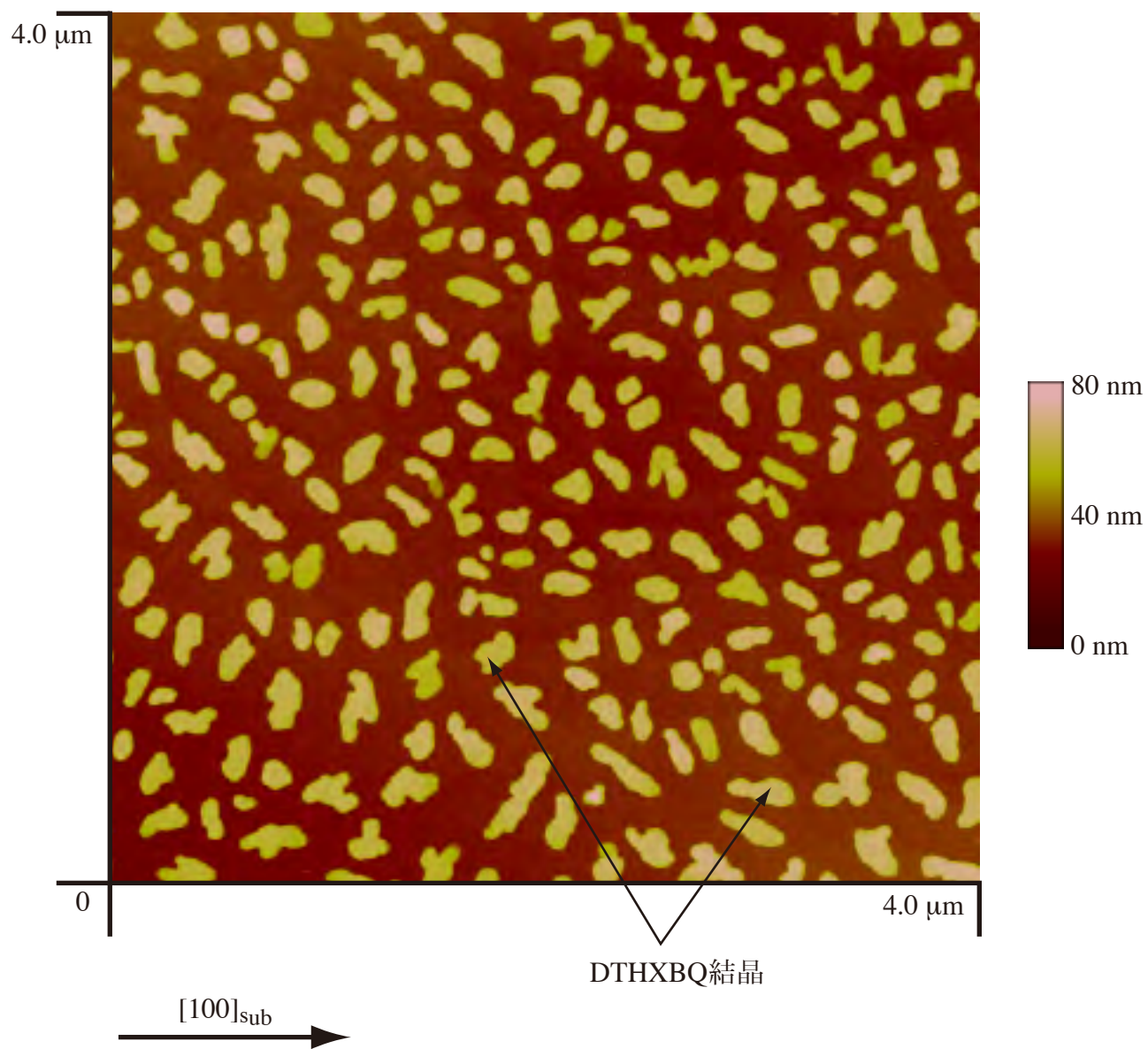
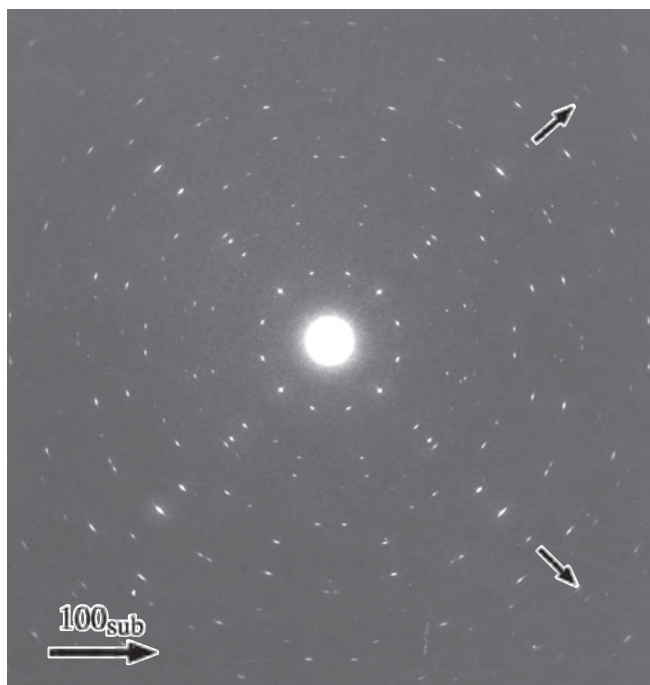
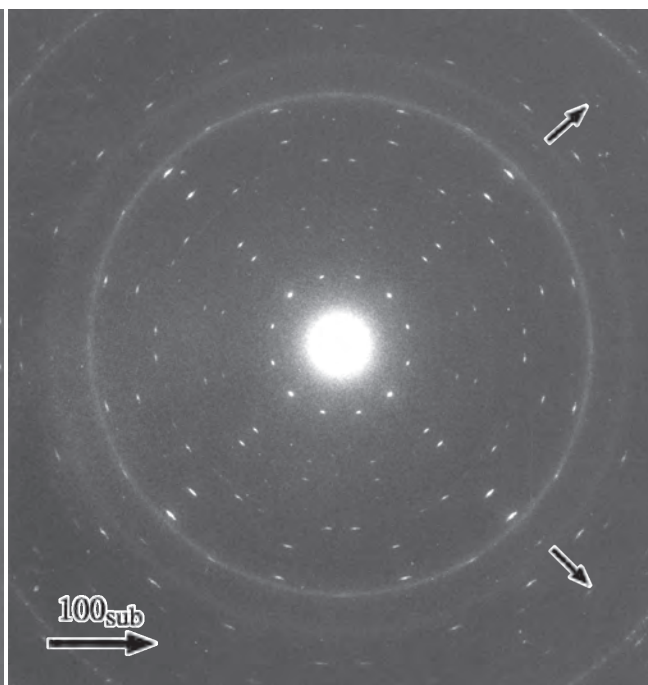


FIGURE 3.1.53 KBr基板上に室温で作製した α 型DTHXBQ薄膜のAFM像
下図においてはその断面形状を示す。

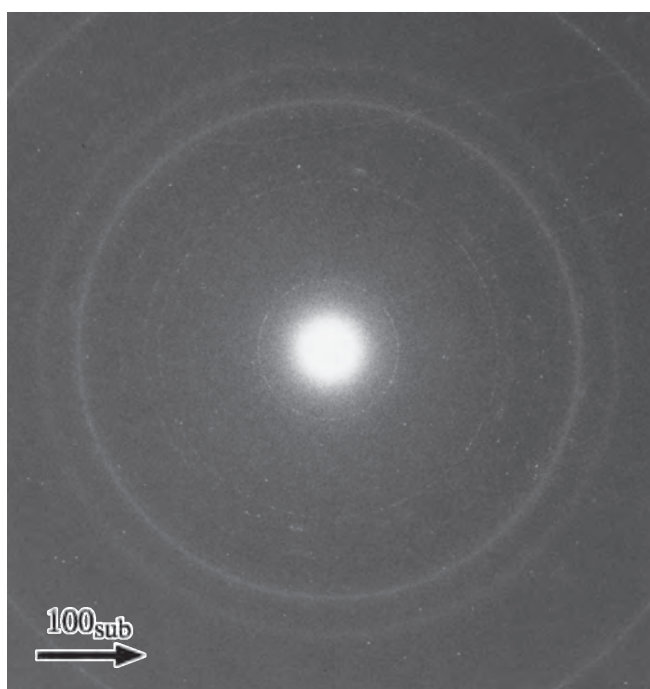
KCl、NaClにおいても同様なモルフォロジーが確認された。



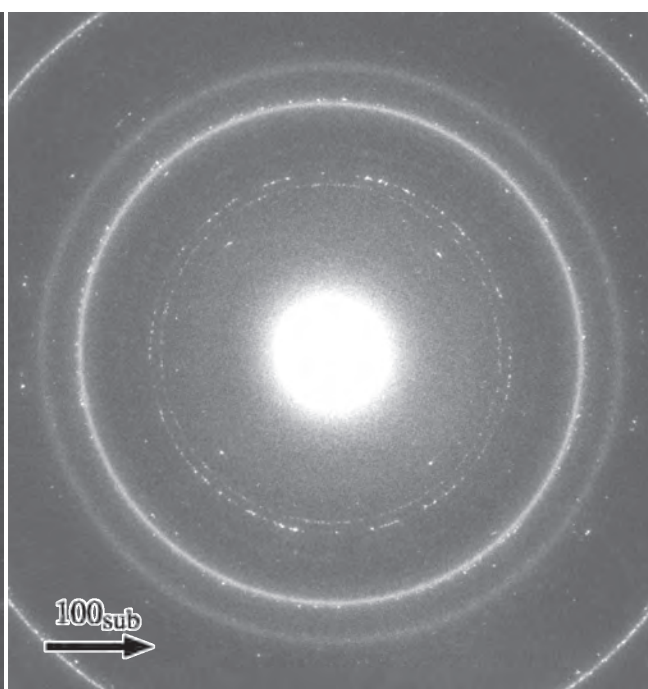
(a) on KCl



(b) on KBr



(c) on NaCl



(d) on KI

FIGURE 3.1.54 DTHPBQ薄膜のHREDパターン
(基板温度：室温)

図中の小さい黒矢印はDTHPBQの a^* 軸または b^* 軸方向である。

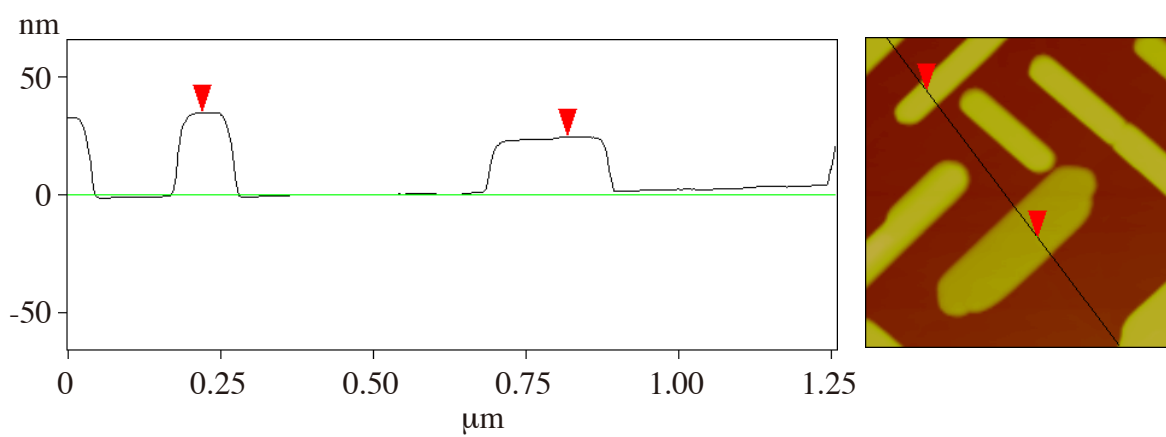
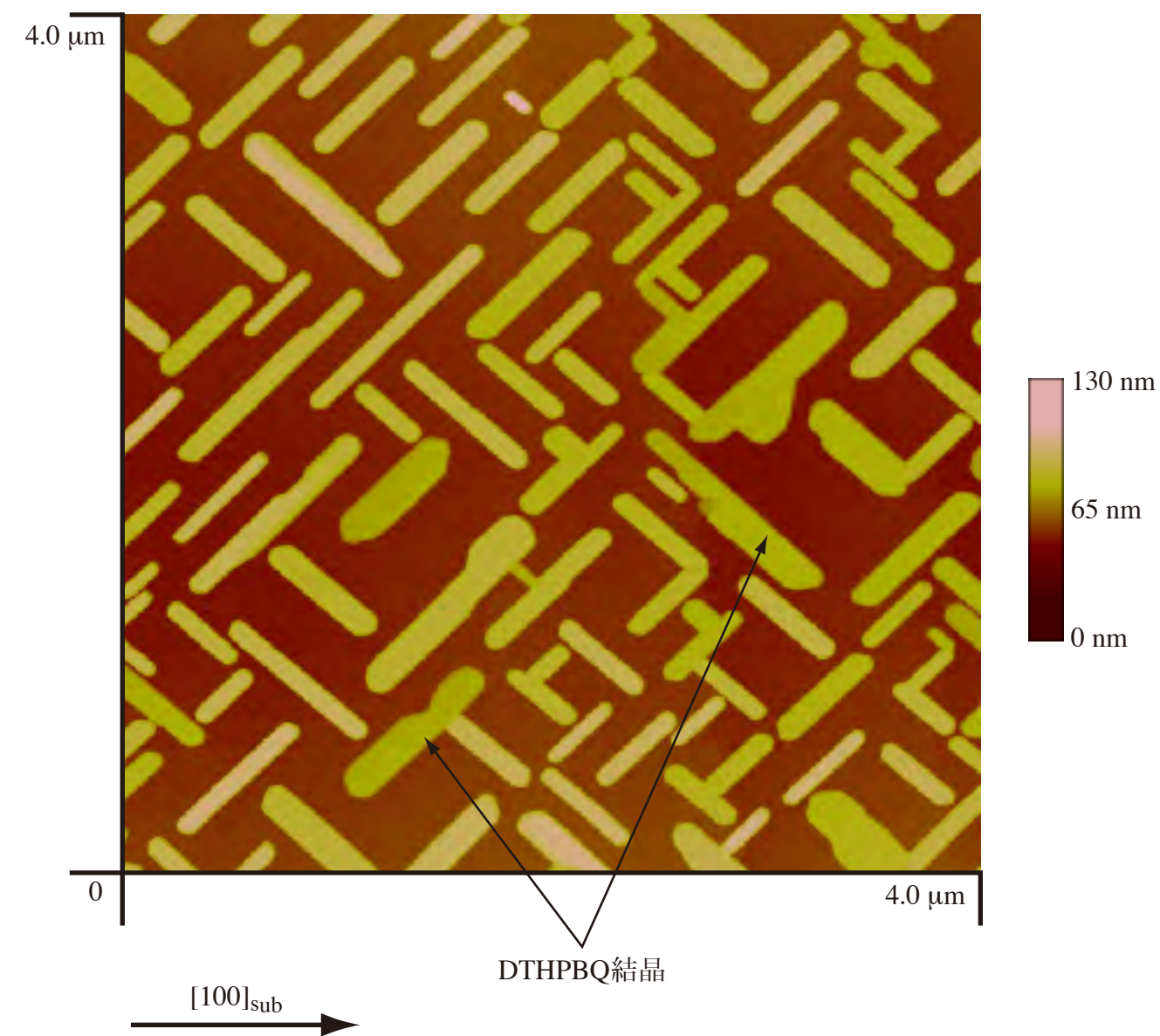


FIGURE 3.1.55 KCl基板上に室温で作製したDTHPBQ薄膜のAFM像

KBr基板上においても同様なモルフォロジーが確認された。



FIGURE 3.1.56 KCl基板上に室温で作製したDTHPBQ薄膜の
高分解能電子顕微鏡像

図中の長方形は単位胞を示す。

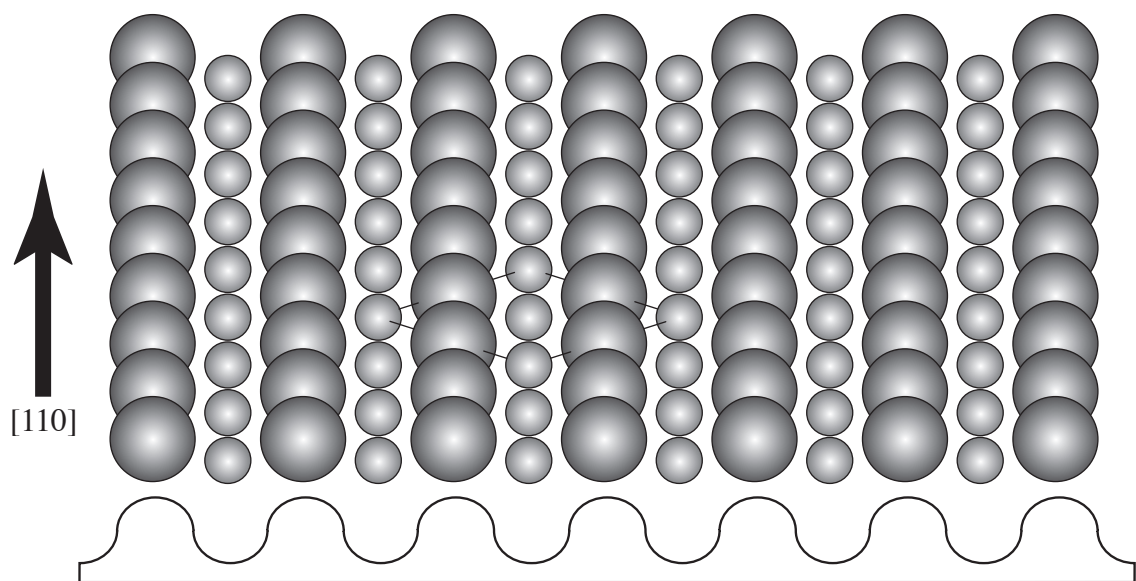


FIGURE 3.1.57 アルカリハライド(001)表面モデル図

[110]方向には同一種イオンが並び、イオン半径の違いによる山谷が形成される。

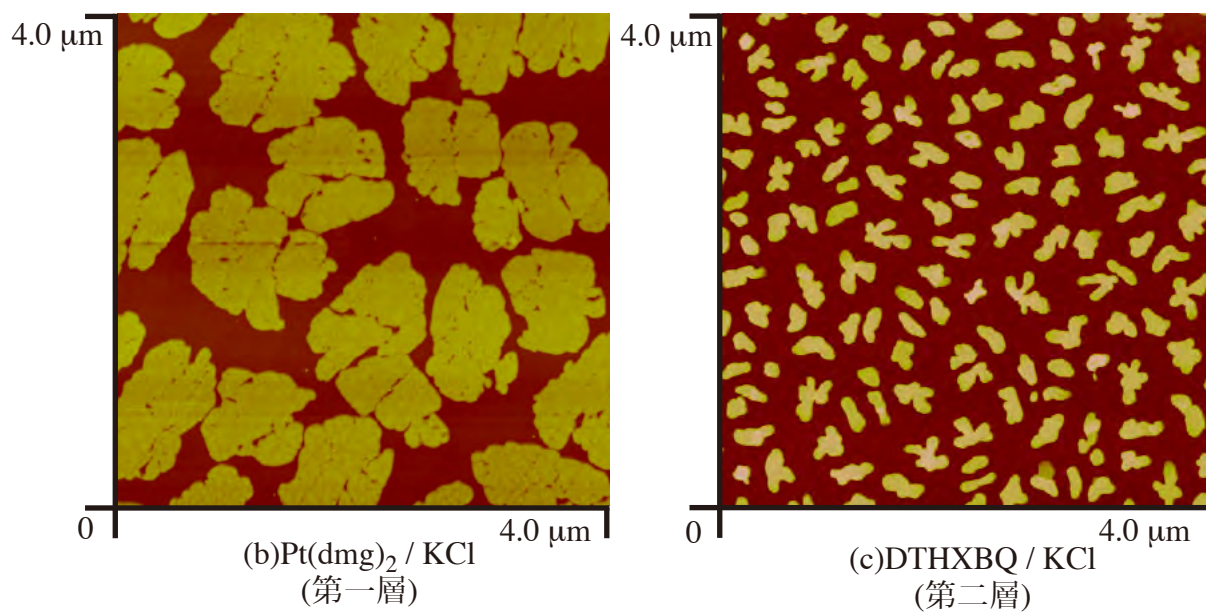
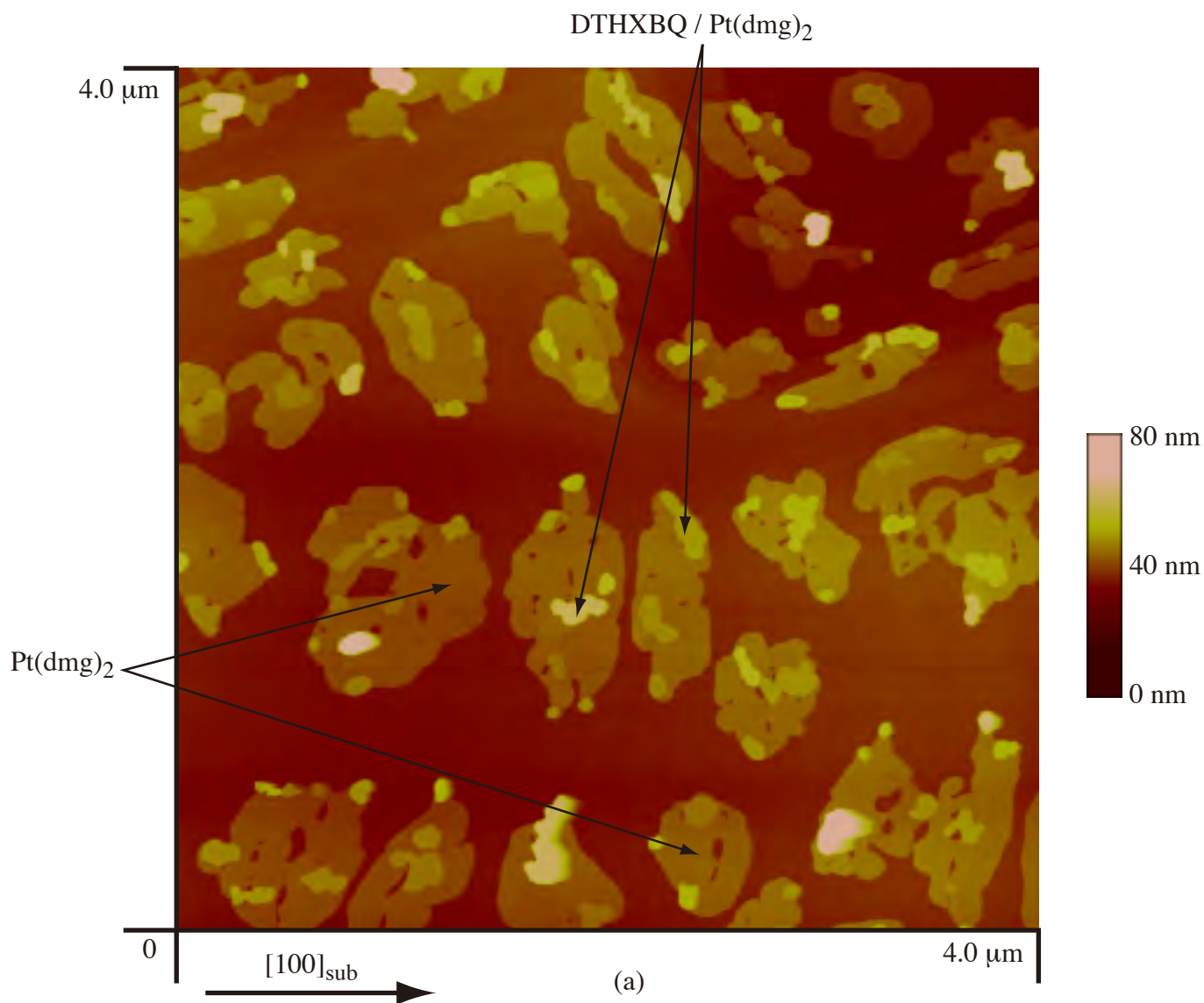


FIGURE 3.2.1 KCl基板上のDTHXBQ / Pt(dmgl)₂二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c)
(基板温度：室温)

DTHXBQはPt(dmgl)₂上にのみ成長⇒選択的重疊結晶成長

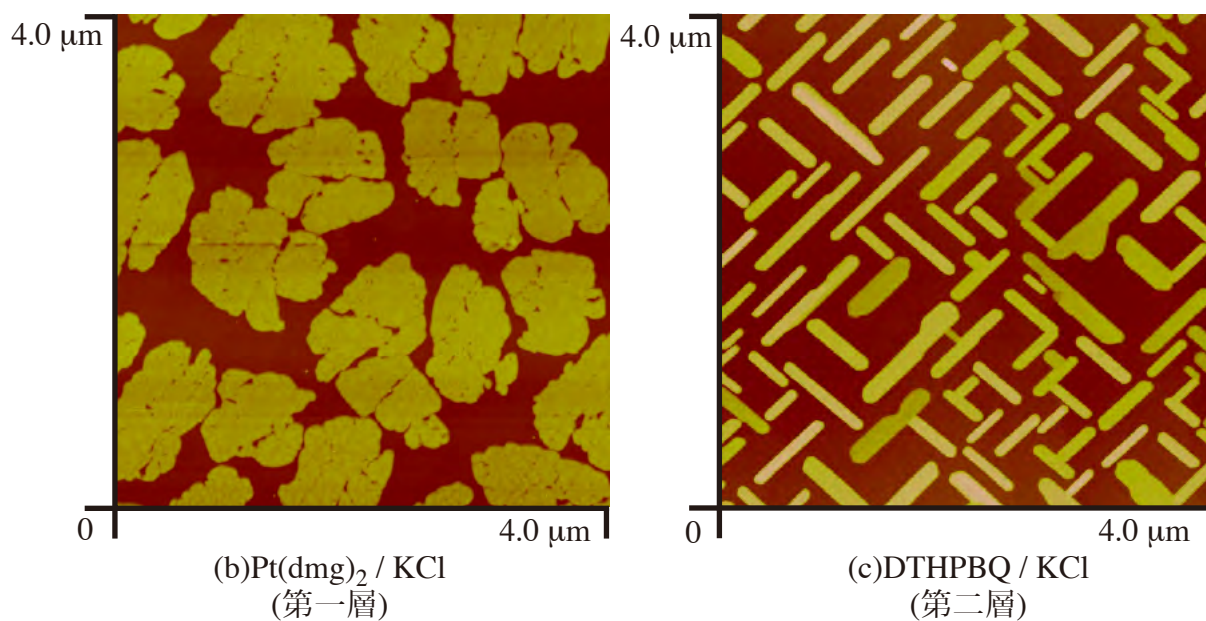
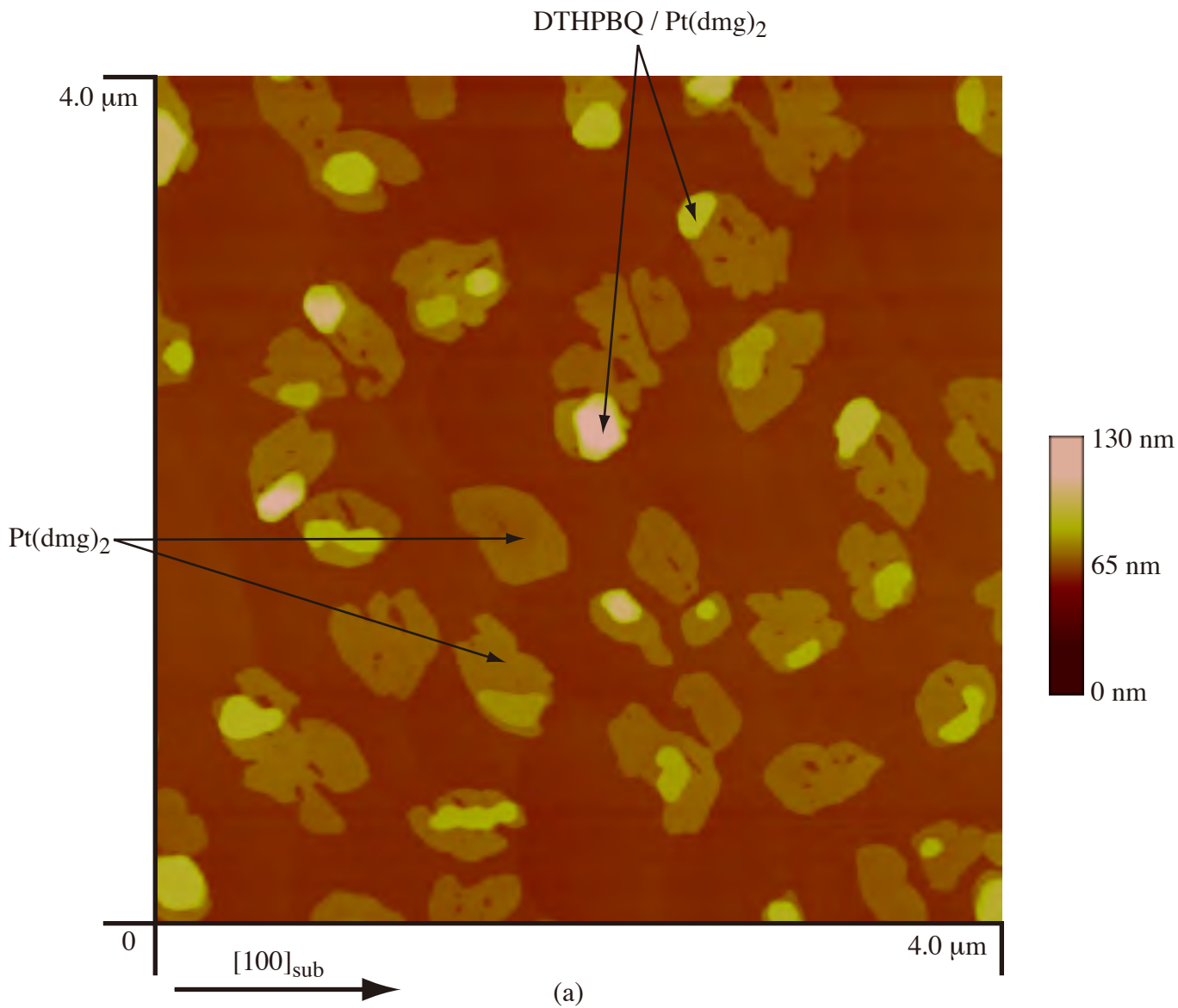


FIGURE 3.2.2 KCl基板上のDTHPBQ / Pt(dmgl)₂二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c)
(基板温度：室温)

DTHPBQはPt(dmgl)₂上にのみ成長⇒選択的重疊結晶成長

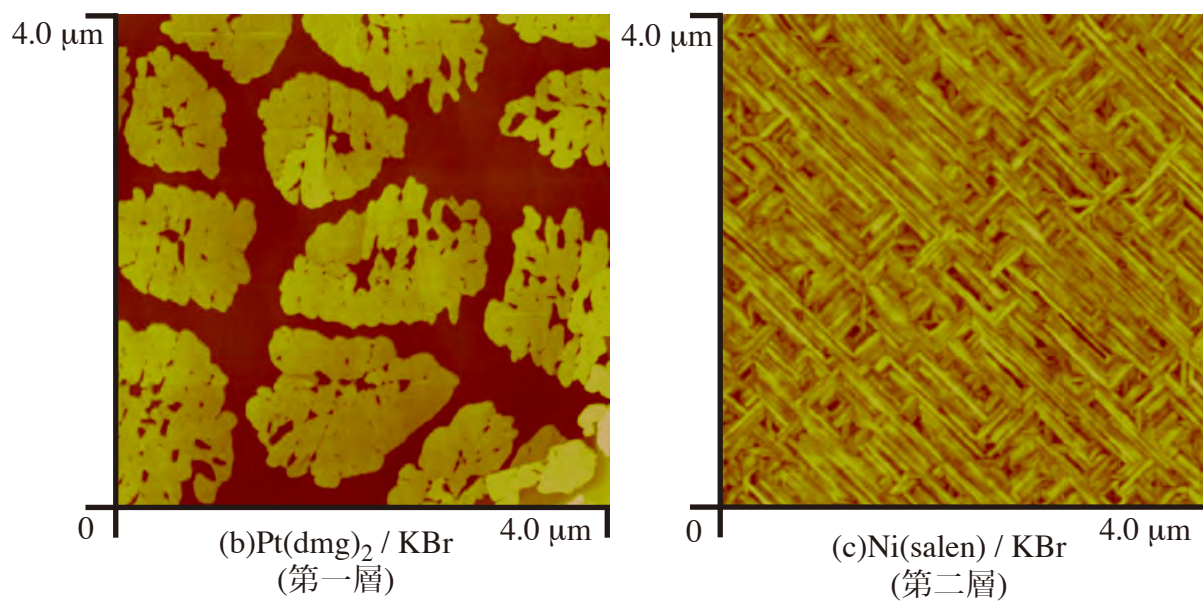
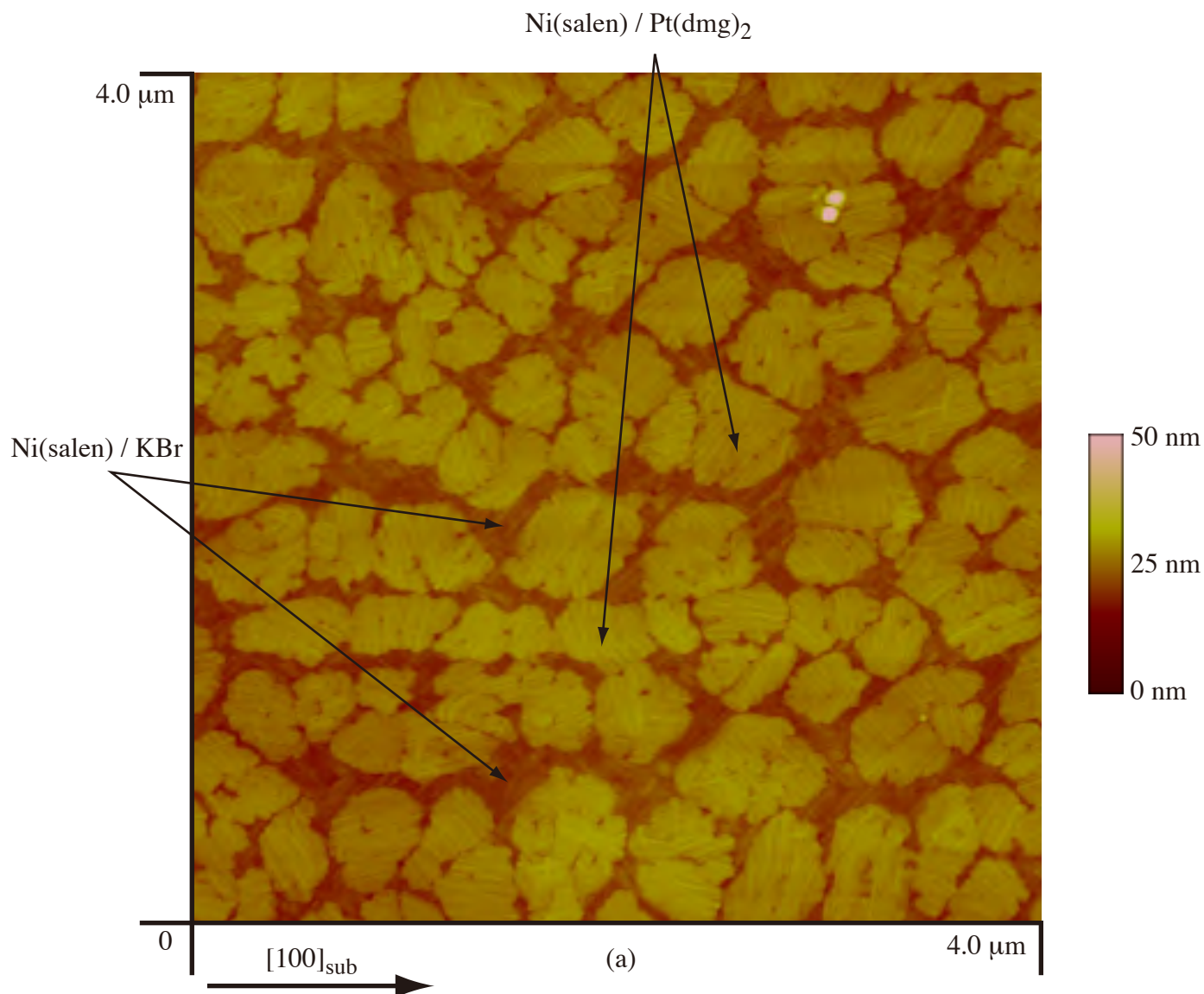


FIGURE 3.2.3 KBr基板上のNi(salen) / Pt(dmg)₂二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c) (基板温度：室温)

Ni(salen)の成長サイトには選択性が見られない⇒ランダム結晶成長

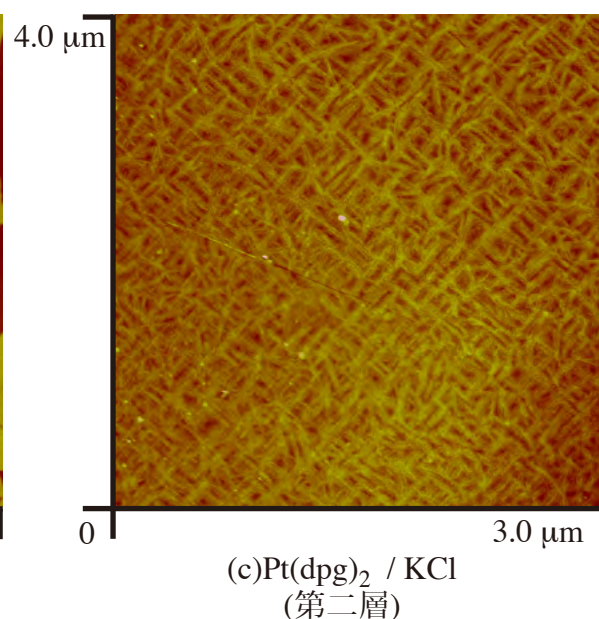
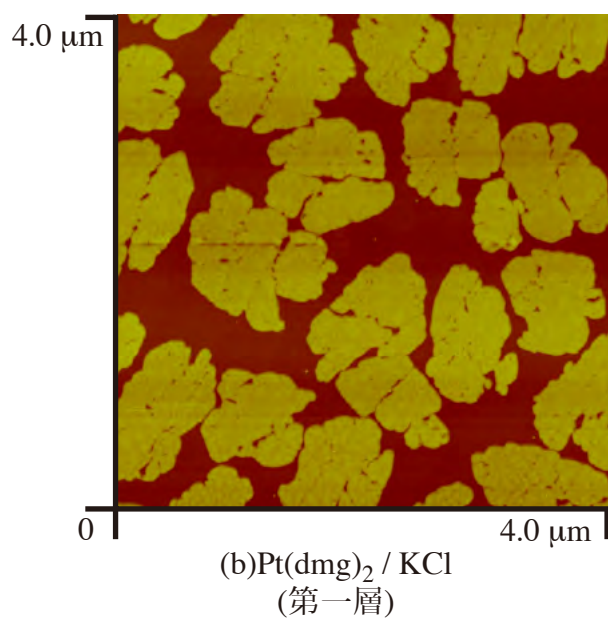
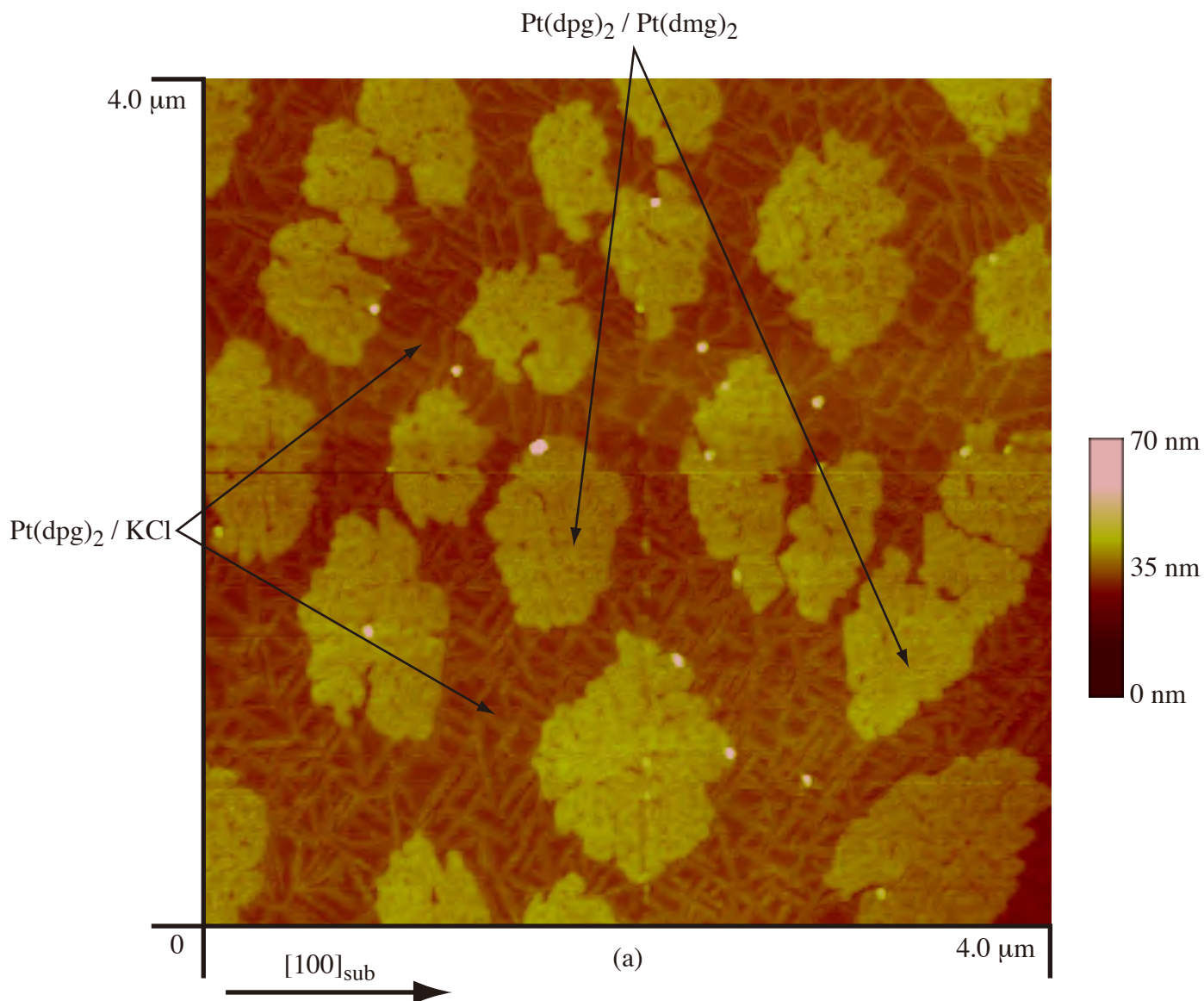
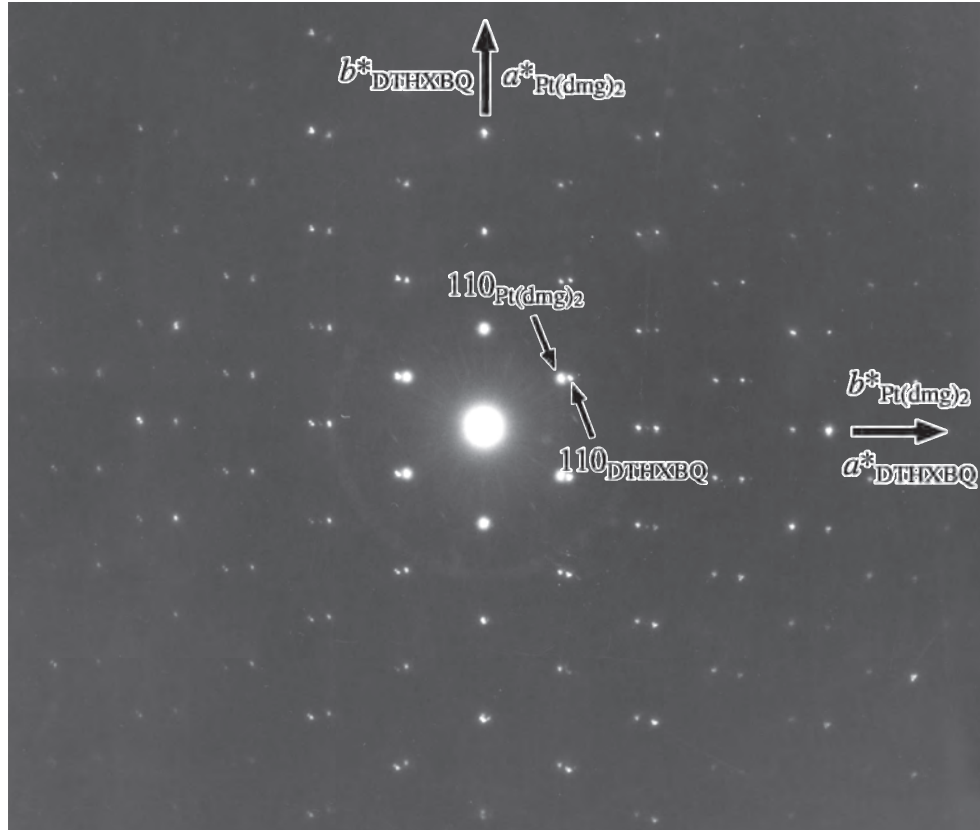
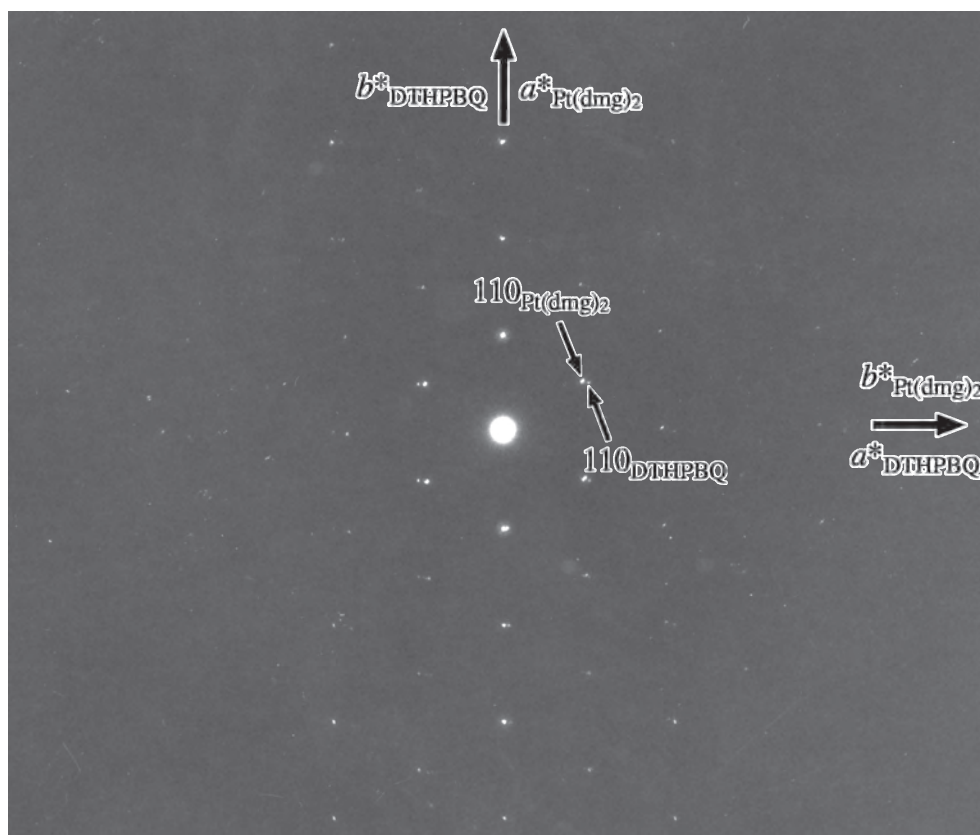


FIGURE 3.2.4 KCl基板上の $\text{Pt(dpg)}_2 / \text{Pt(dmgl)}_2$ 二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c) (基板温度：室温)

Pt(dpg)_2 の成長サイトには選択性が見られない⇒ランダム結晶成長

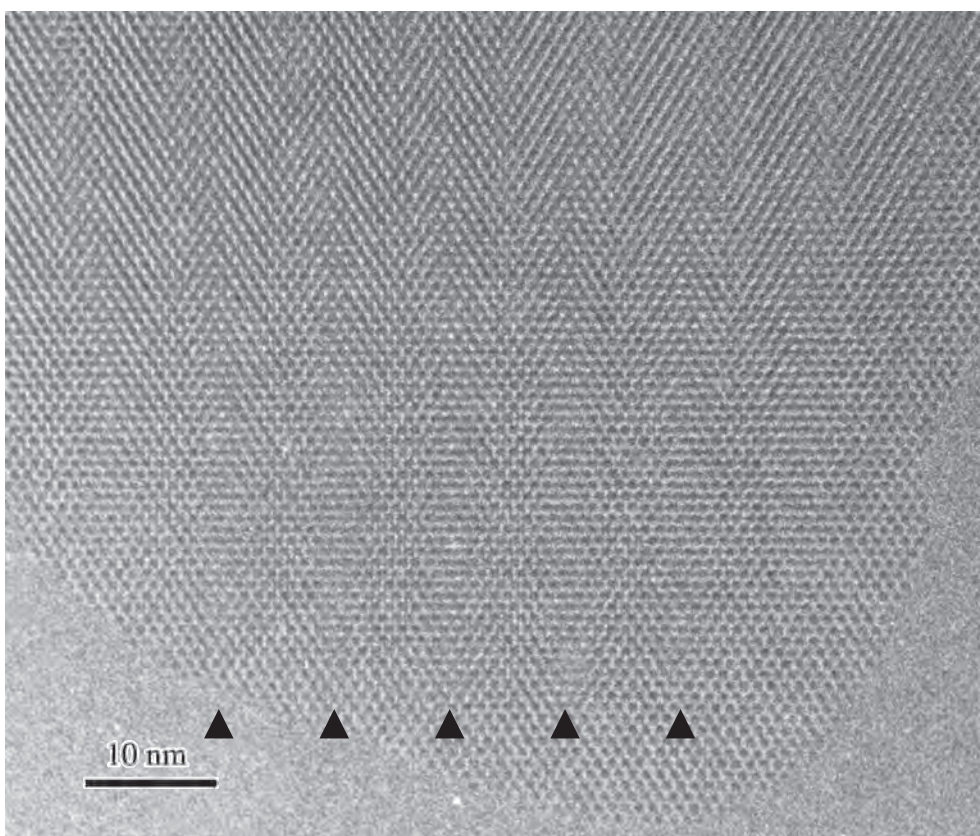


(a) DTHXBQ / Pt(dmg)₂

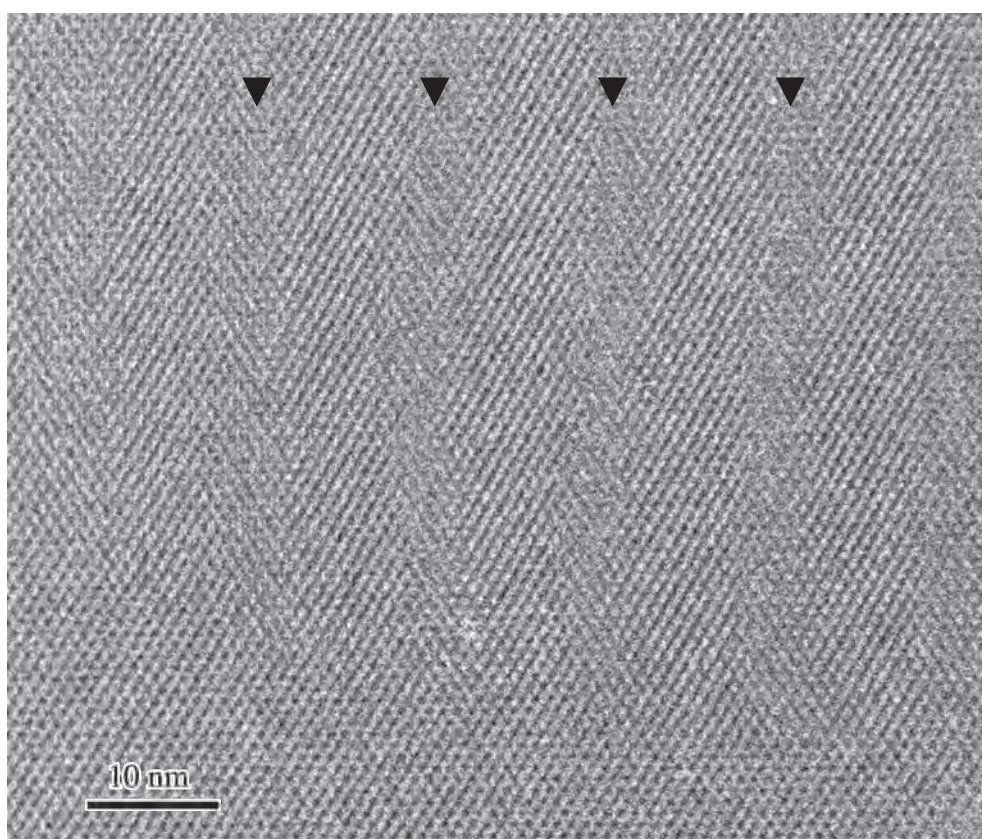


(b) DTHPBQ / Pt(dmg)₂

FIGURE 3.2.5 Pt(dmg)₂薄膜上に作製したDTHXBQ二層膜のSAEDパターン(a)
 と同上のDTHPBQ二層膜のSAEDパターン(b)
 (基板温度：室温)



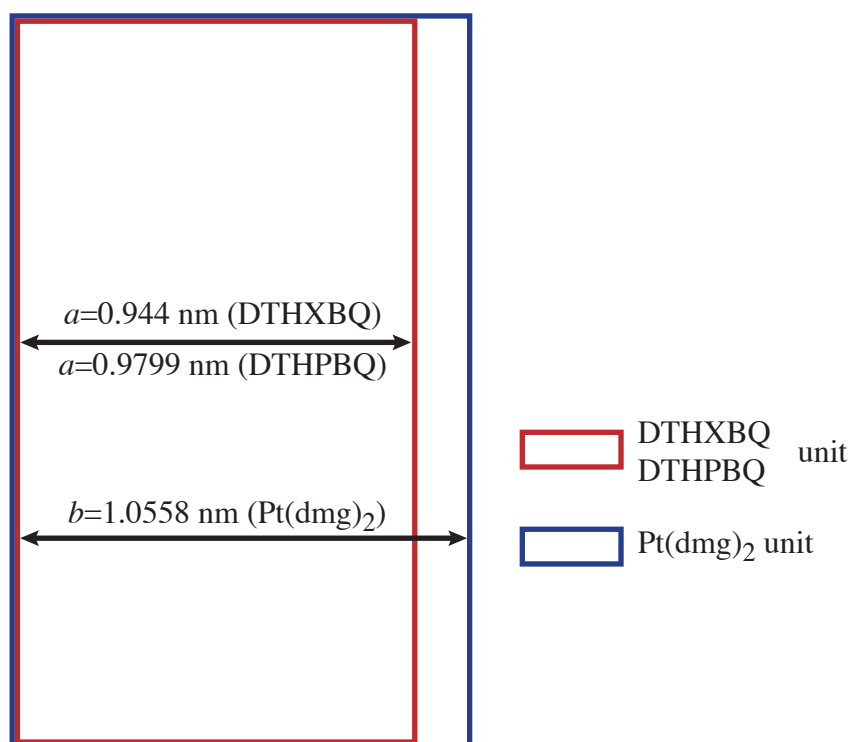
(a) DTHXBQ / Pt(dmgl)₂



(b) DTHPBQ / Pt(dmgl)₂

FIGURE 3.2.6 二層膜の高分解能電子顕微鏡像

電子線は膜面に対して垂直に入射。
像中の黒い三角形は二層部分で見られるモアレ縞の周期を示す。



モアレ縞の周期

DTHXBQ / Pt(dmgl)₂ DTHPBQ / Pt(dmgl)₂

短軸方向

$(a_{\text{DTHXBQ}}, b_{\text{Pt(dmgl)}_2})$	$(a_{\text{DTHPBQ}}, b_{\text{Pt(dmgl)}_2})$
計算値：8.95 nm	計算値：13.3 nm
実測値：約 9.0 nm	実測値：約 13.5 nm

長軸方向

$(b_{\text{DTHXBQ}}, a_{\text{Pt(dmgl)}_2})$	$(b_{\text{DTHPBQ}}, a_{\text{Pt(dmgl)}_2})$
計算値：122 nm	計算値：473 nm

FIGURE 3.2.7 二層膜におけるモアレ縞

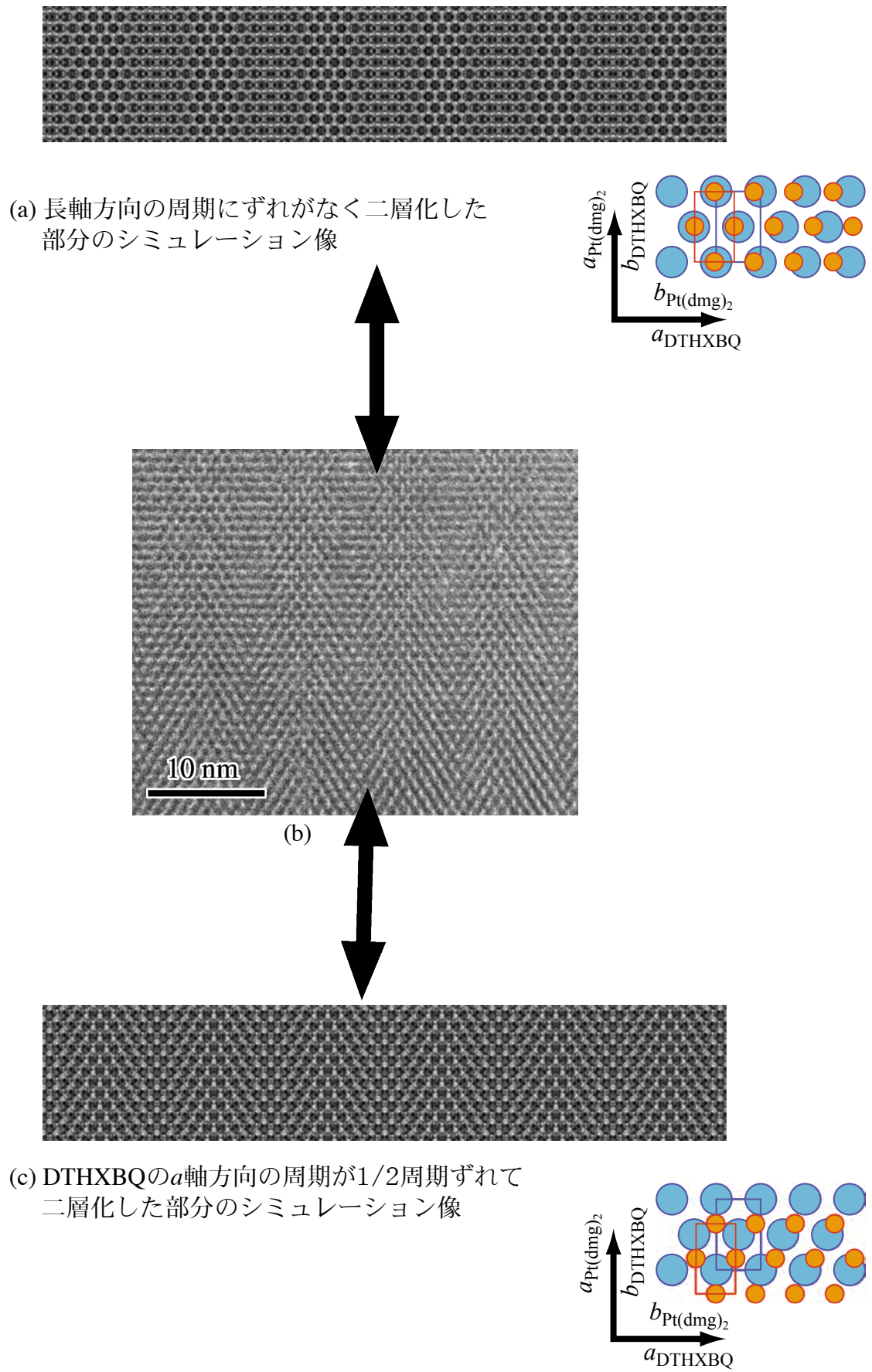


FIGURE 3.2.8 DTHXBQ / Pt(dmgh)₂二層薄膜の実験像(b)とシミュレーション像との比較(a),(c)

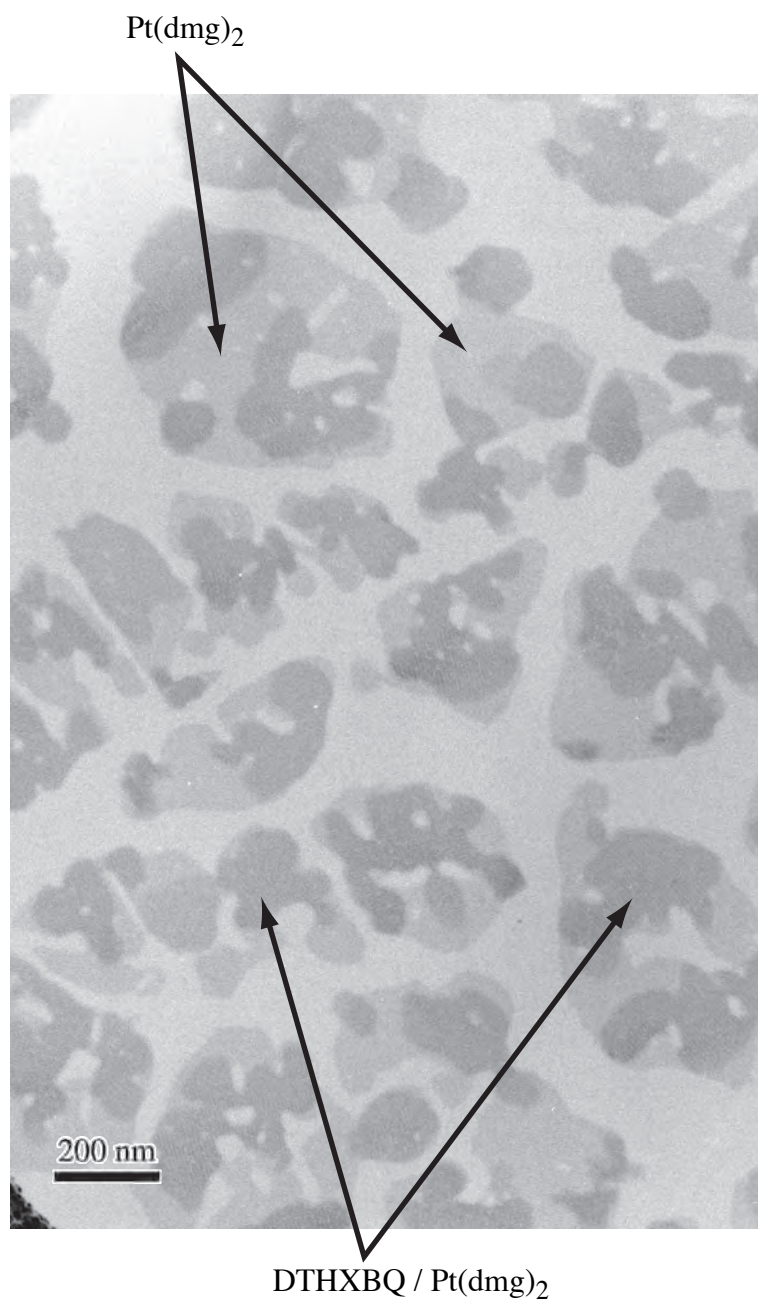


FIGURE 3.2.9 KCl基板上のDTHXBQ / Pt(dmgh)₂二層膜の低倍電子顕微鏡像
(基板温度：室温)

単層、二層部分がコントラストの強弱で区別される。

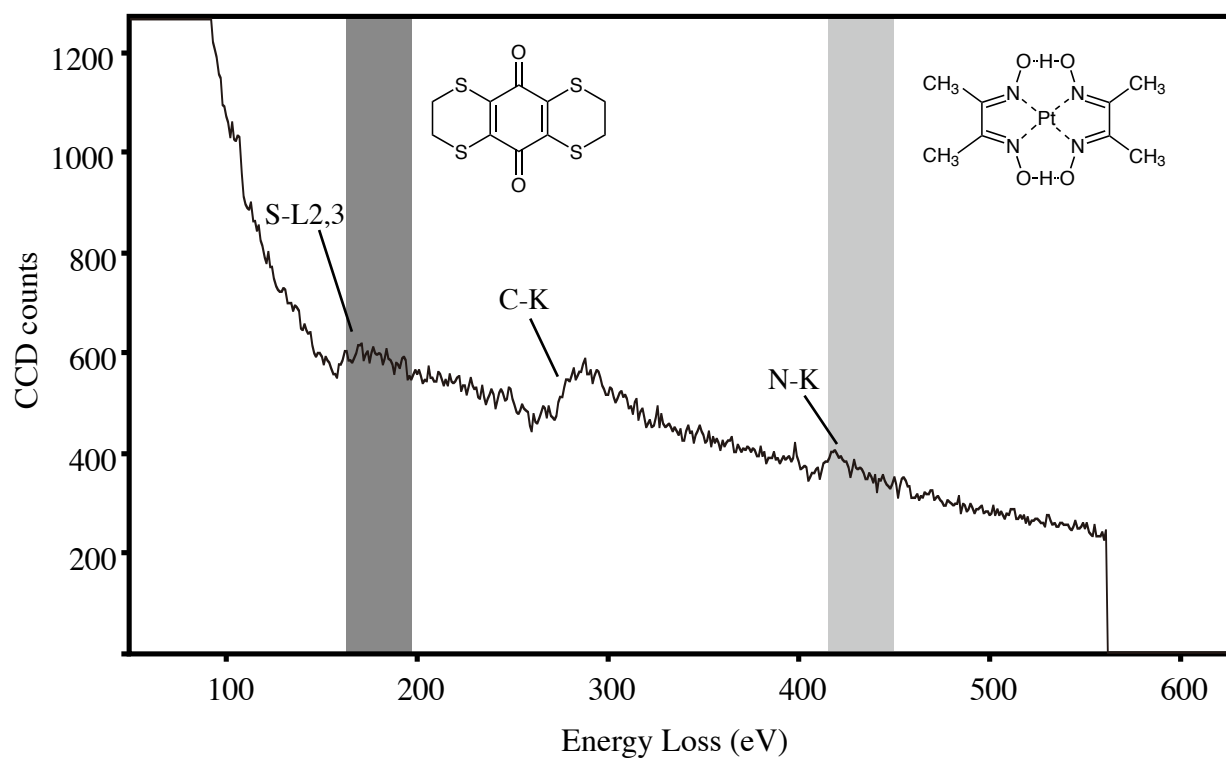
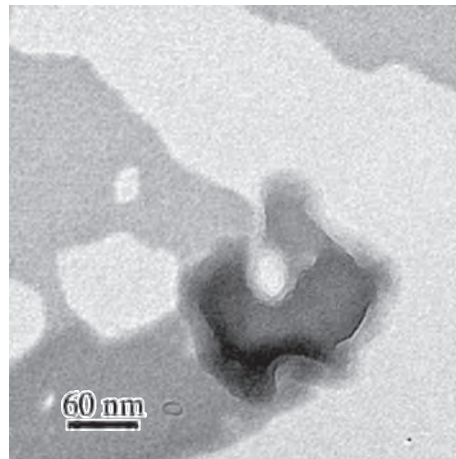


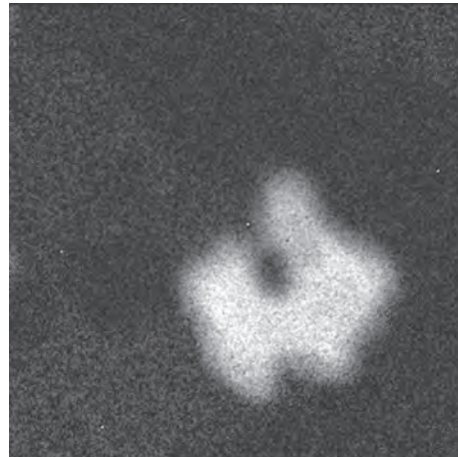
FIGURE 3.2.10 DTHXBQ / Pt(dmgh)₂ 二層薄膜のEELSスペクトル



(a)

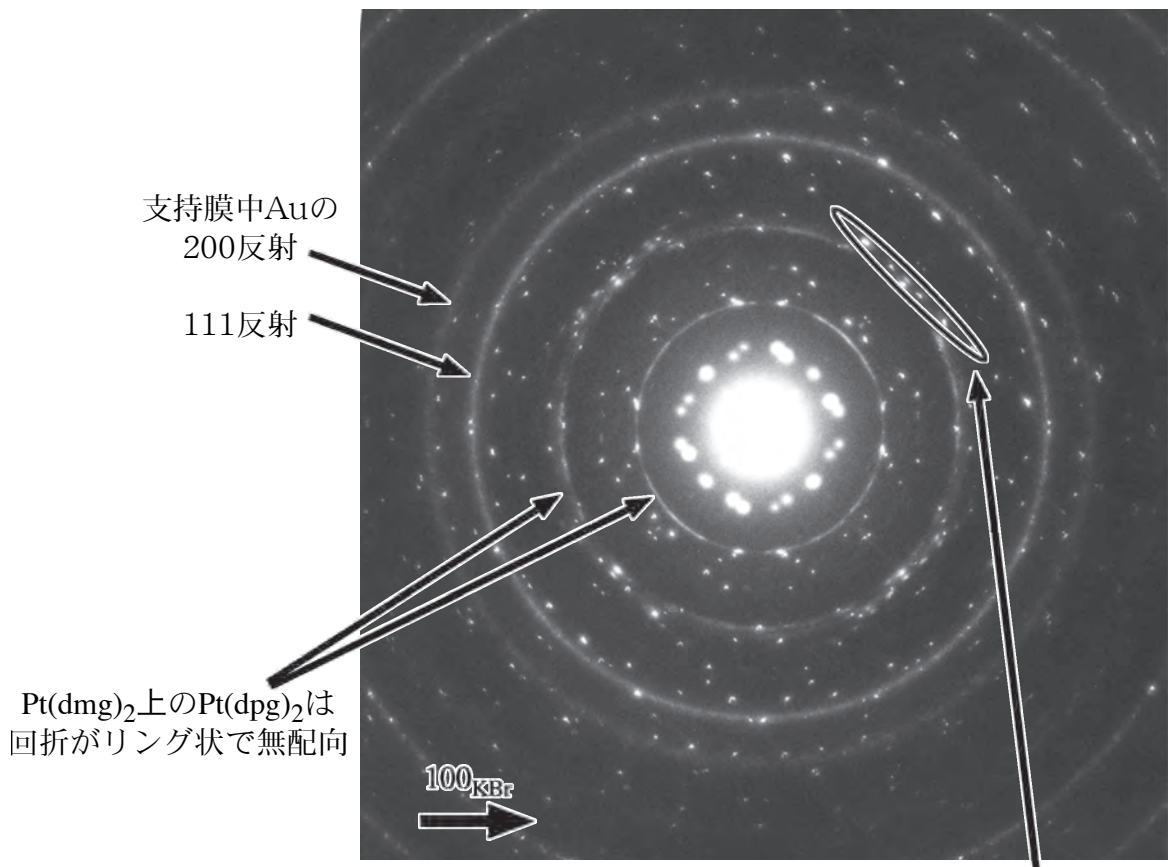


(b)



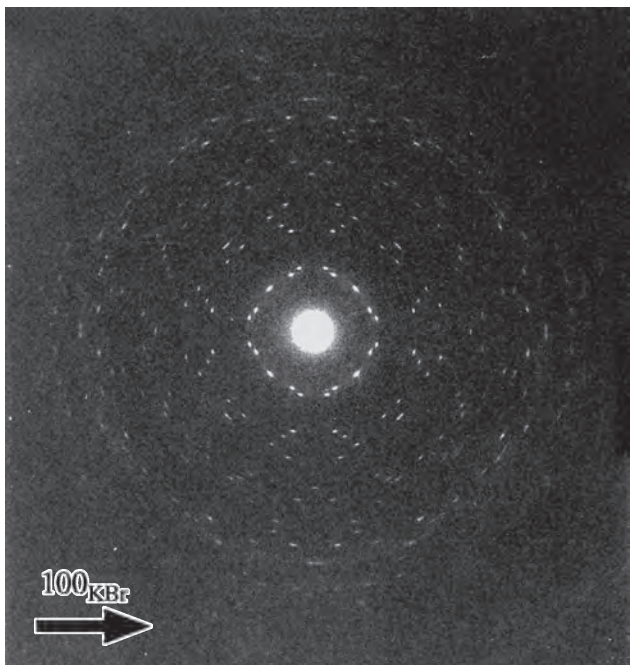
(c)

FIGURE 3.2.11 DTHXBQ / Pt(dmgl)₂二層薄膜の
 弾性散乱電子顕微鏡像(a)
 窒素のエネルギーフィルター像(b)
 硫黄のエネルギーフィルター像(c)

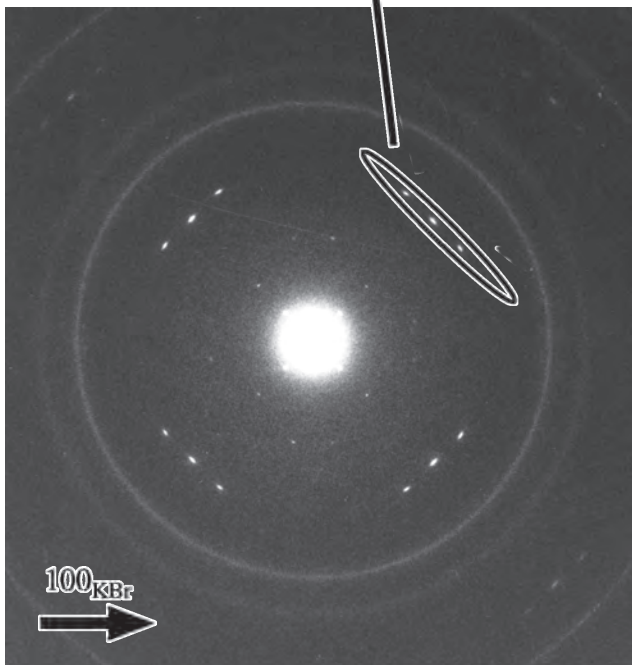


(a) Pt(dpg)₂ / Pt(dmg)₂ / KBr

アルカリハライドに
直接成長したPt(dpg)₂結晶



(b) Pt(dmg)₂ / KBr



(c) Pt(dpg)₂ / KBr

FIGURE3.2.12 室温でKBr上に作成したPt(dpg)₂ / Pt(dmg)₂二層薄膜の電子線回折パターン(a)と、同条件において作成したそれぞれの単層膜の回折パターン(b), (c)



FIGURE3.2.13 Ni(salen) / Pt(dmg)₂二層薄膜の高分解能電子顕微鏡像
(基板温度：室温)

白矢印はNi(salen)結晶のカラム軸(*c*軸)方向を示す。

⇒特定の配向性はない。

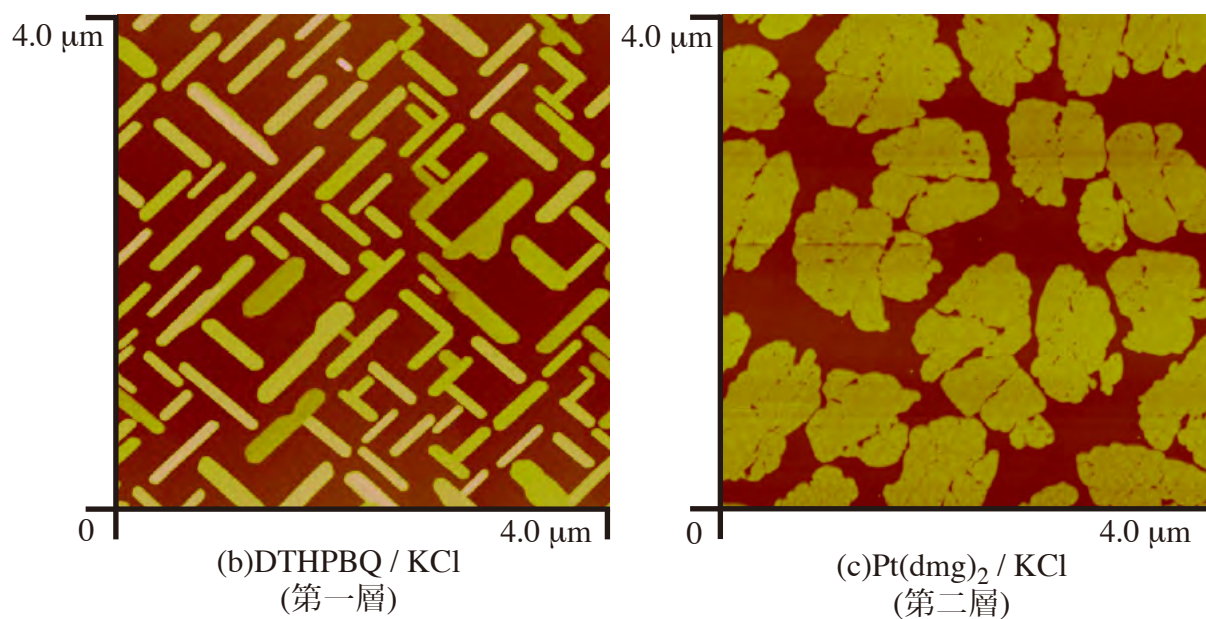
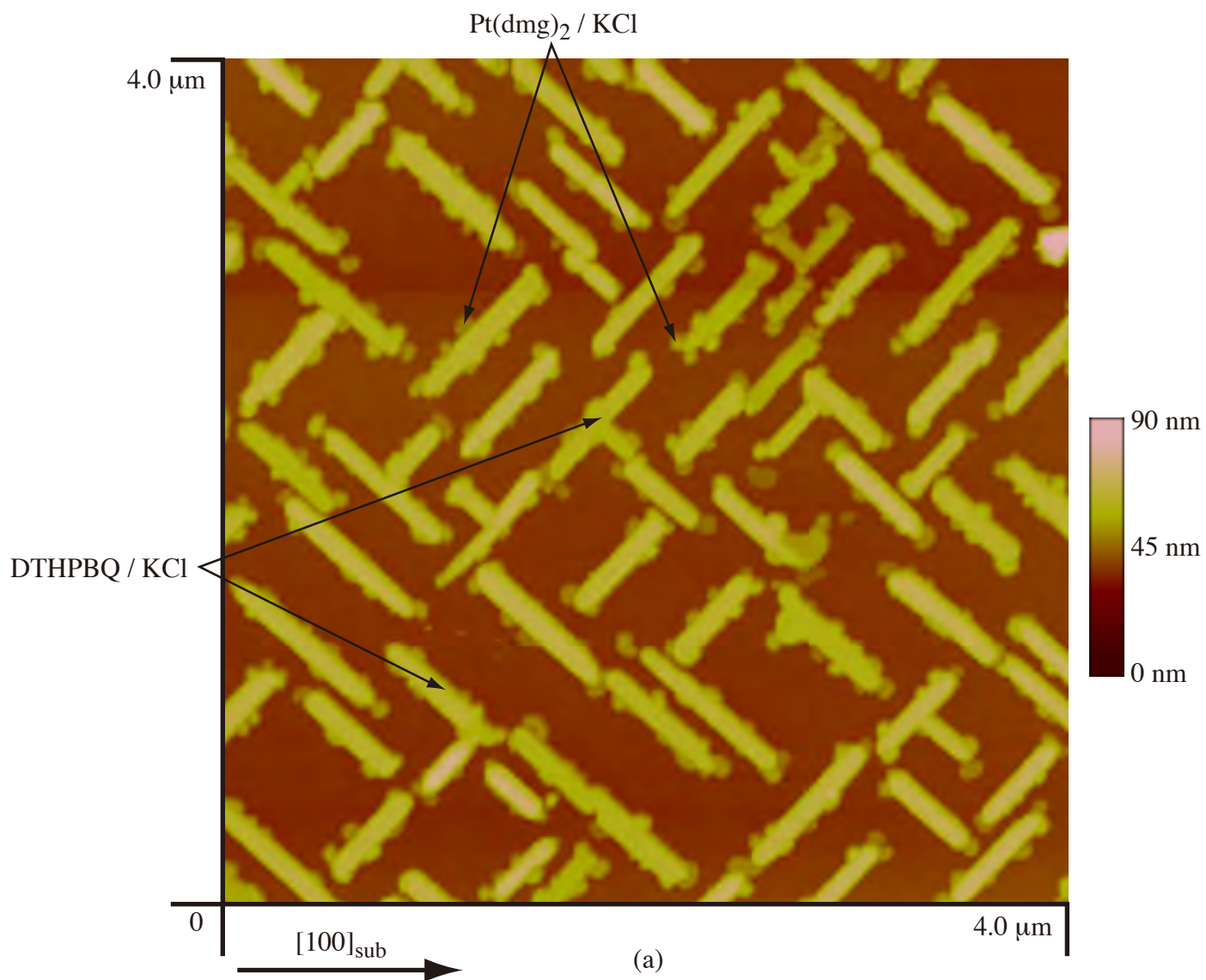
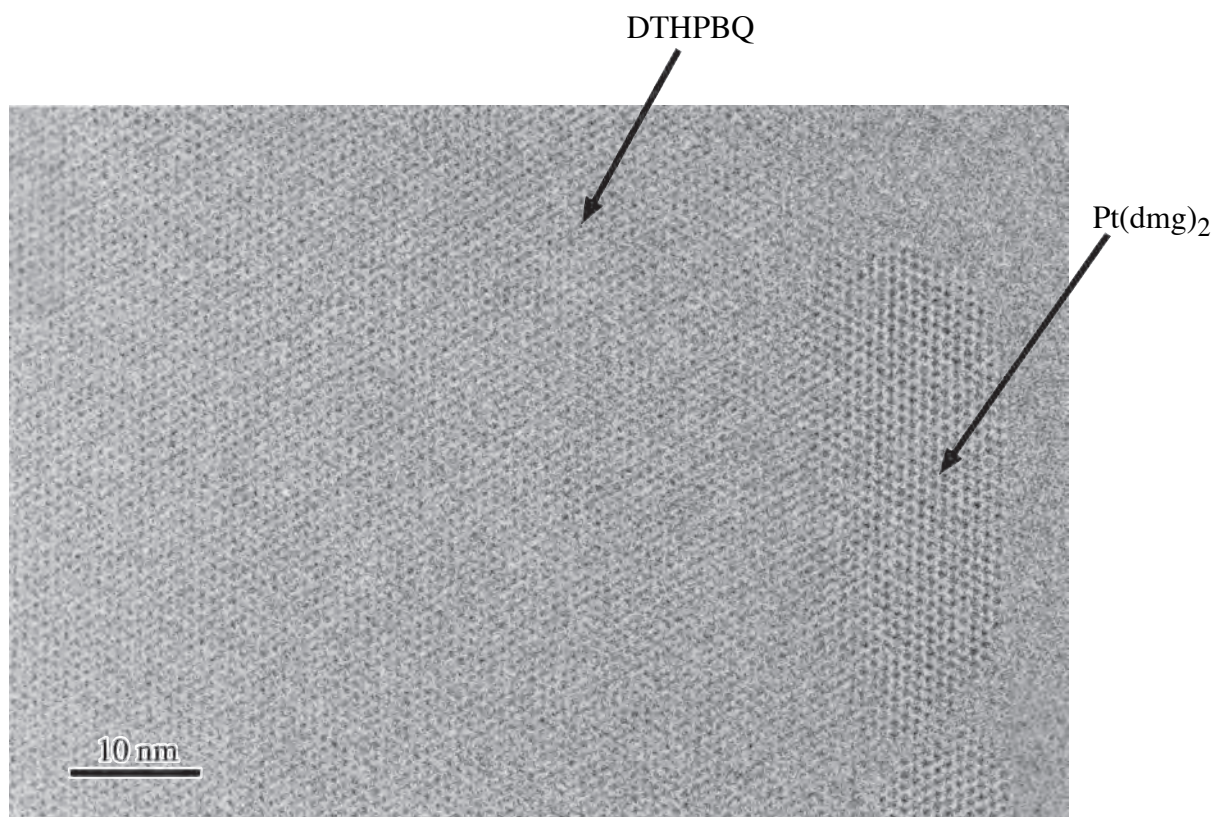


FIGURE 3.2.14 KCl基板上のPt(dmgl)₂ / DTHPBQ二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c)
(基板温度：室温)

Pt(dmgl)₂はDTHPBQ結晶のサイドでのみ成長している⇒選択的サイド結晶成長



(a)



(b)

FIGURE 3.2.15 KCl基板上に作製したPt(dmgl)₂ / DTHPBQ二層薄膜の高分解能電子顕微鏡像(a)とSAEDパターン(b)

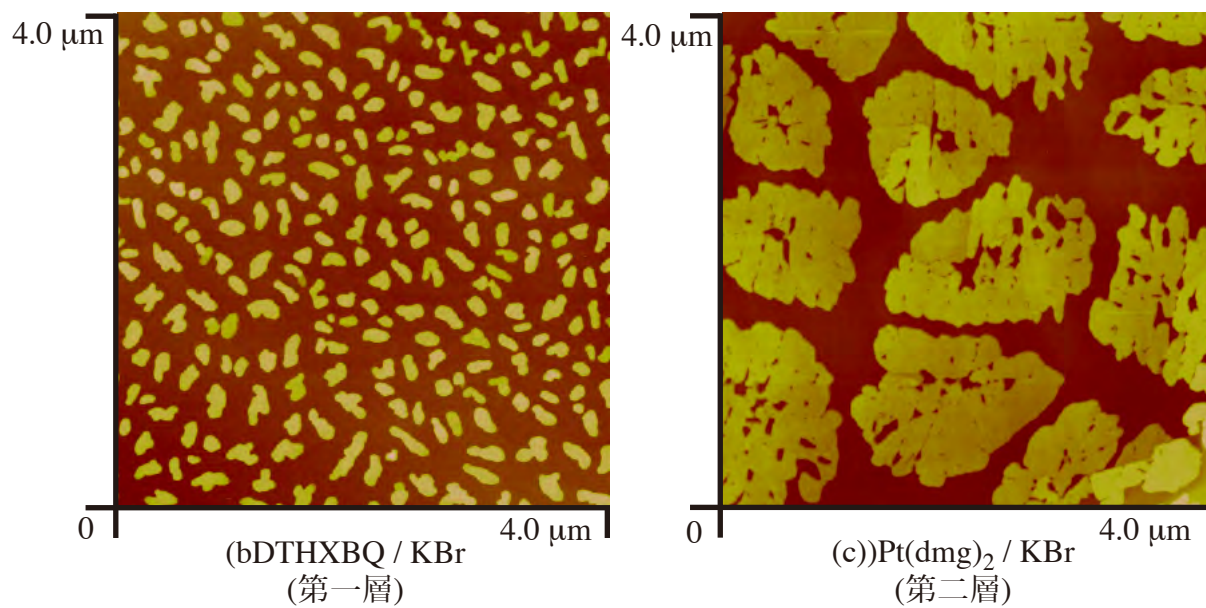
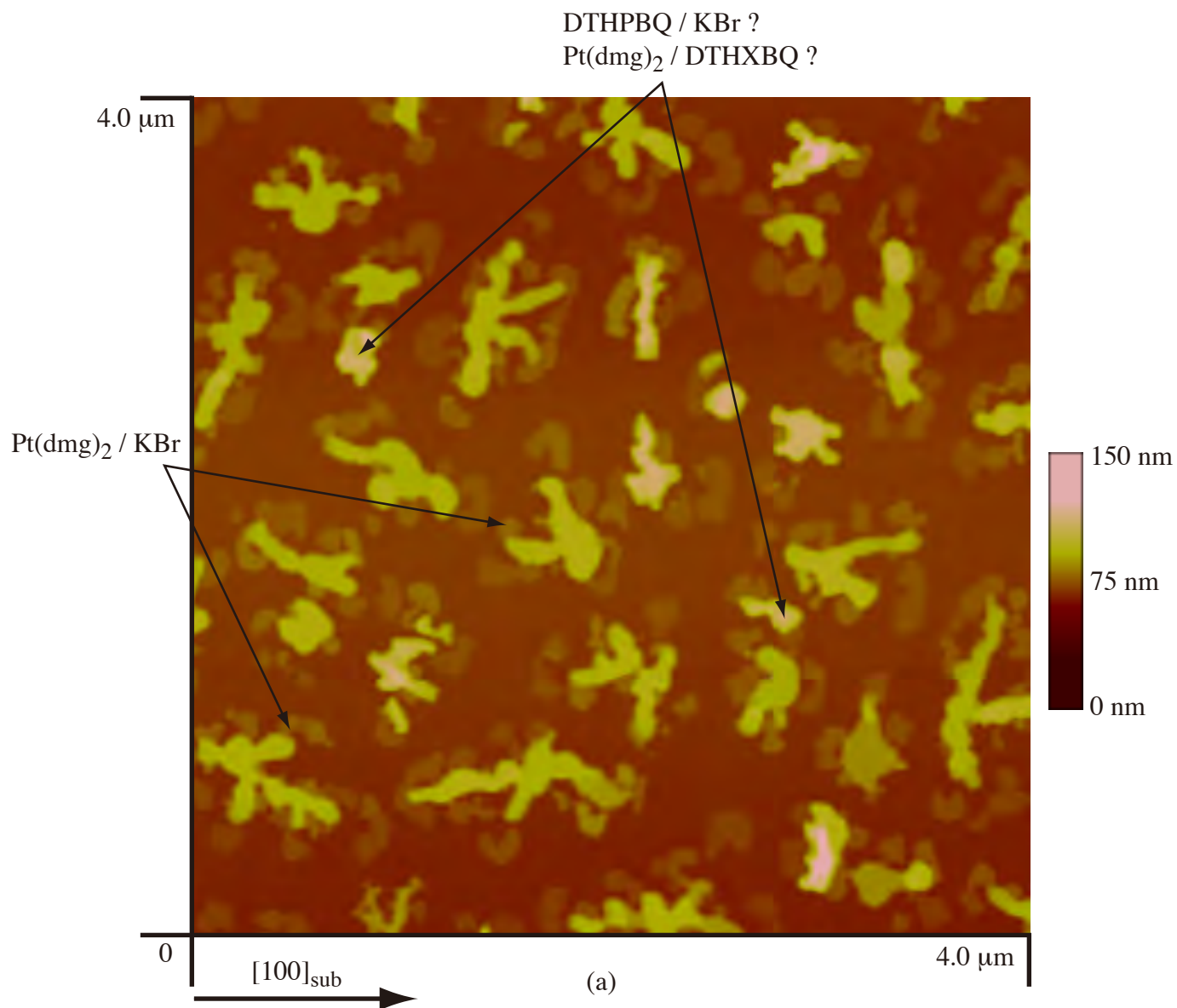


FIGURE 3.2.16 KBr基板上的Pt(dmgl)₂ / DTHXBQ二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c)
(基板温度：室温)

AFMイメージからは第二層Pt(dmgl)₂結晶の成長サイトははっきりしない。

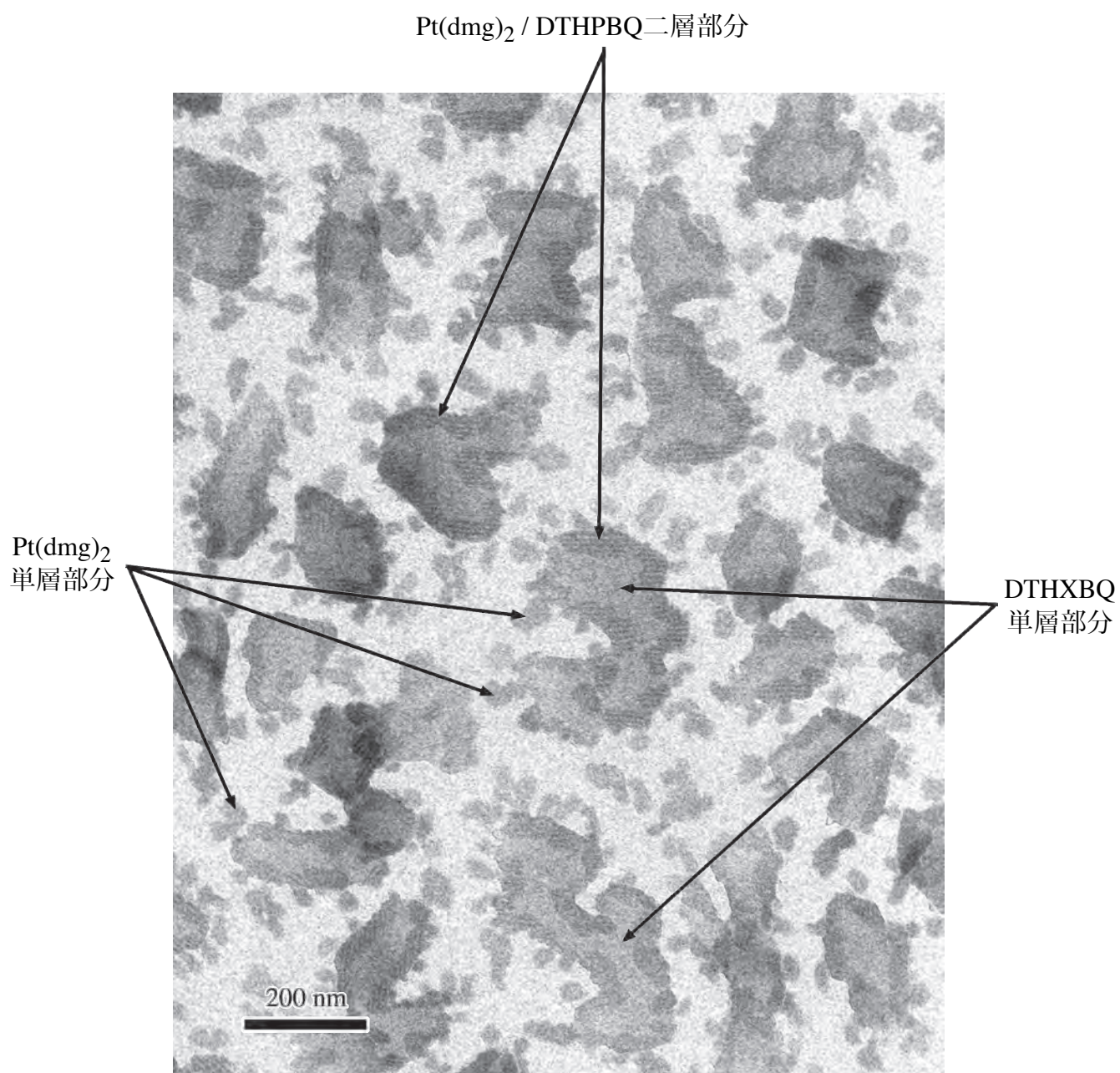


FIGURE 3.2.17 KBr基板上で作製したPt(dmgl)₂ / DTHXBQ二層薄膜の電子顕微鏡像
(基板温度：室温)

モアレ縞により二層部分が確認される。

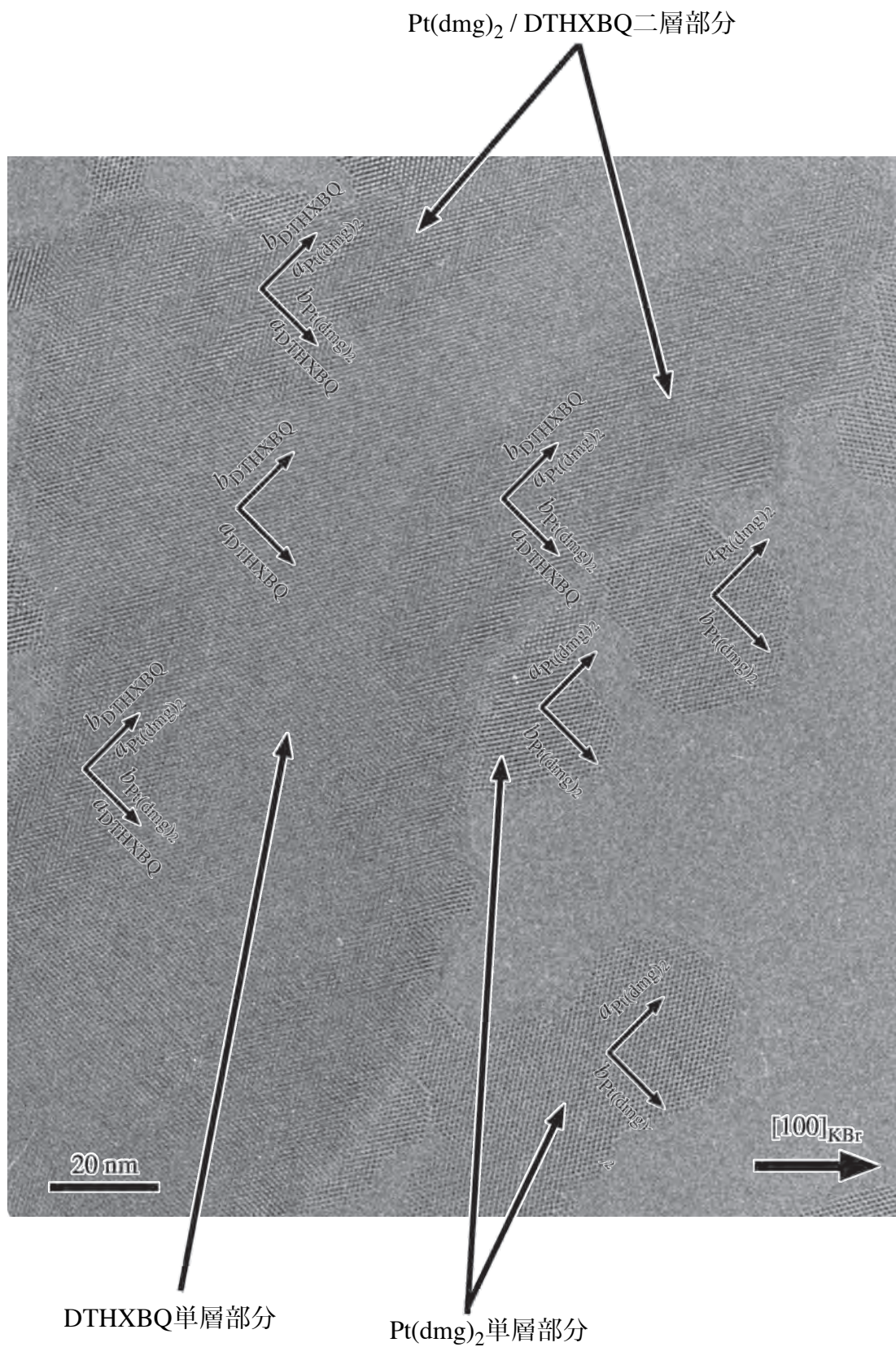
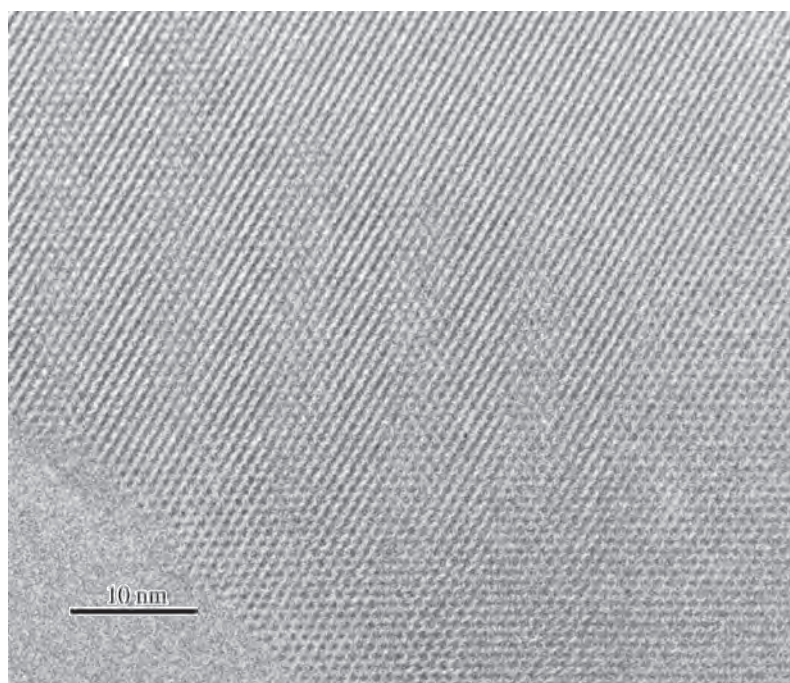


FIGURE 3.2.18 KBr基板上に作製したPt(dm_g)₂ / DTHXBQ二層膜の高分解能電子顕微鏡像
 図中には単層および二層部分でのそれぞれの結晶の方位を示している。

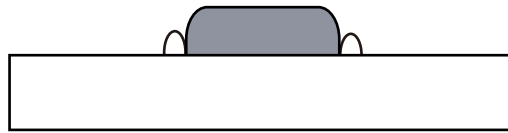


(a)

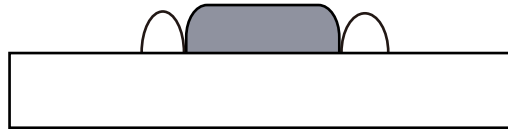


(b)

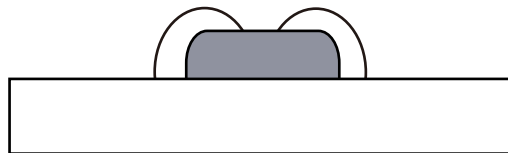
FIGURE 3.2.19 KBr基板上に作製した Pt(dmg)_2 / DTHXQBQ 二層膜部分のSAEDパターン(a)と高分解能電子顕微鏡像(b)



選択的サイド核形成



結晶成長



サイド⇒over-growth

FIGURE 3.2.20 サイド核形成からover-growthへの推移

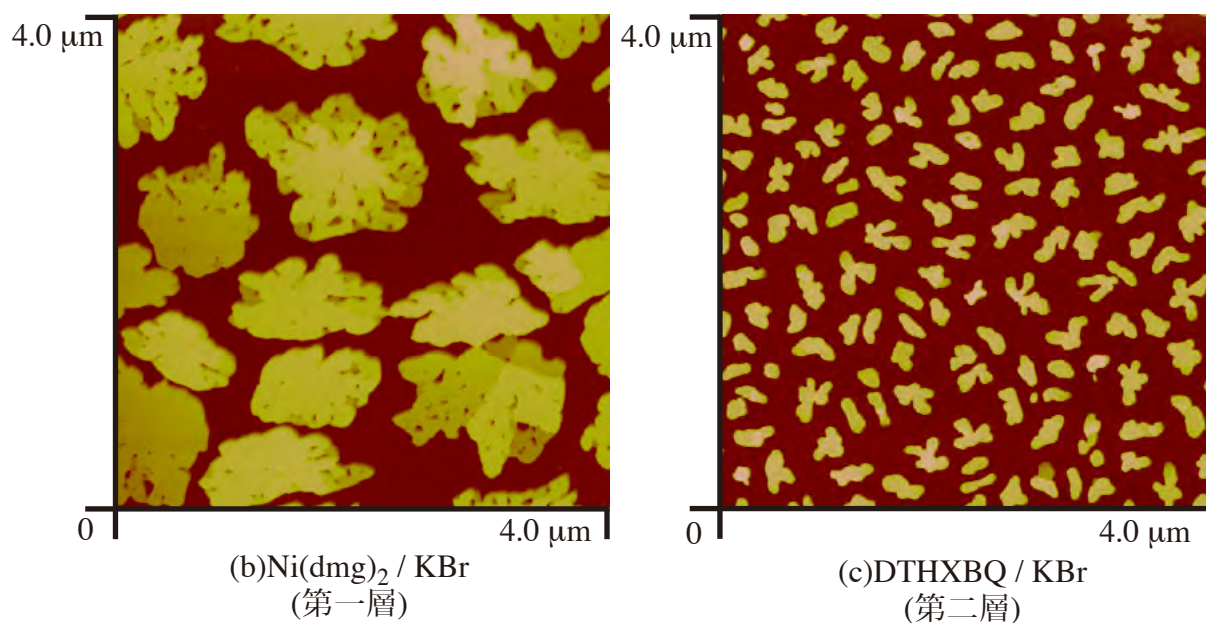
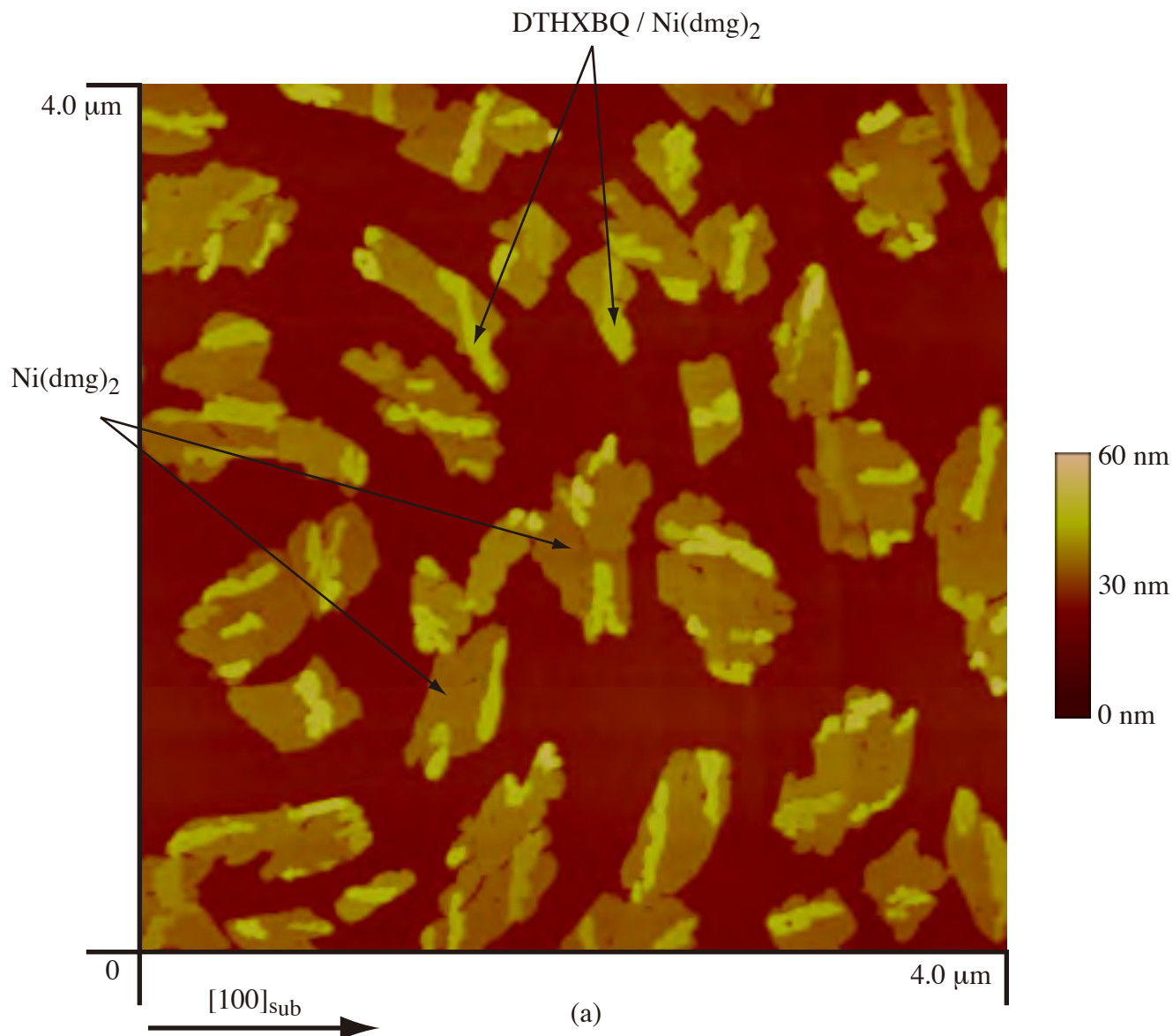
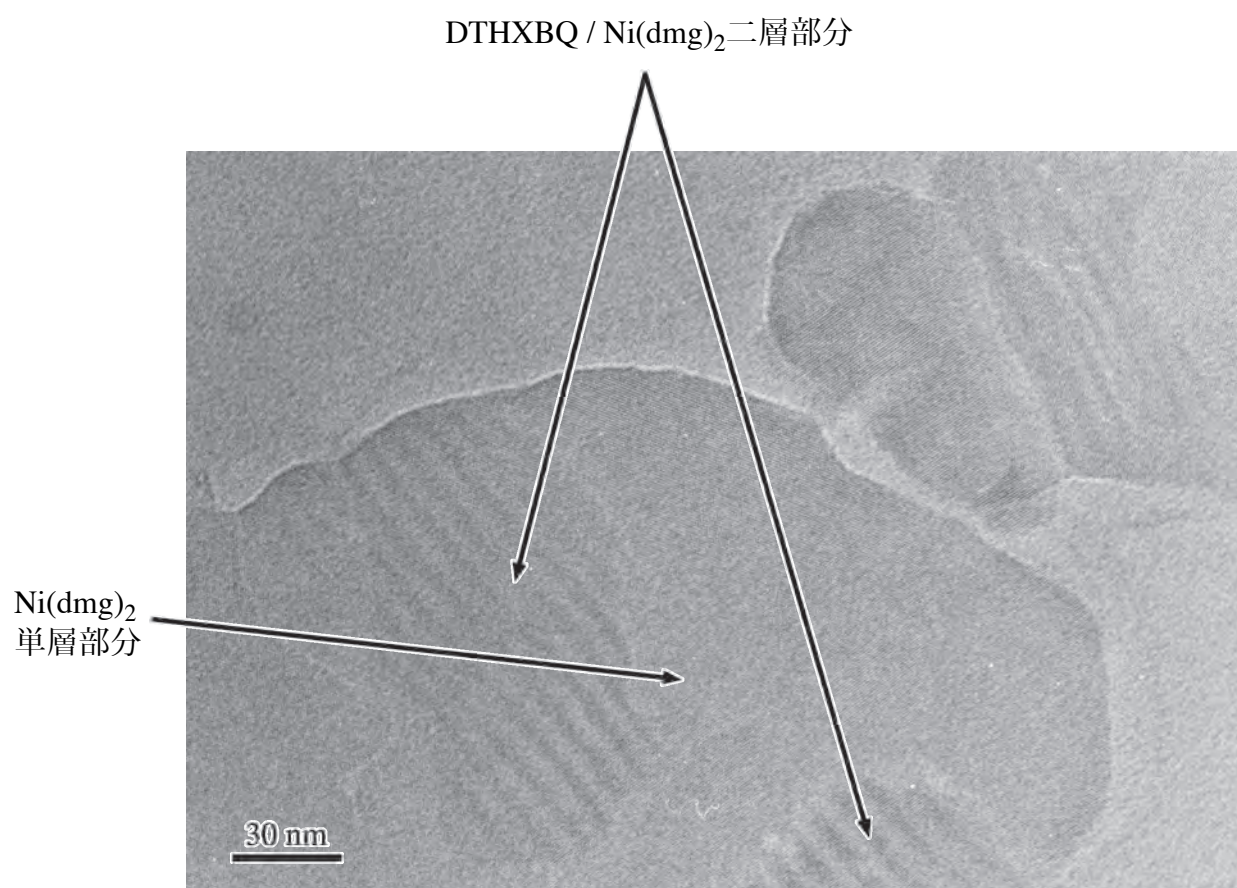


FIGURE 3.2.21 KBr基板上のDTHXBQ / Ni(dmgl)₂二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c)
(基板温度：室温)

DTHXBQはNi(dmgl)₂上にのみ成長⇒選択的重畳結晶成長



(a)



(b)

FIGURE 3.1.22 DTHXBQ / Ni(dmg)₂ 二層薄膜のSAEDパターン(a)と電子顕微鏡像(b)

像からは二層膜部分にモアレ縞が確認される。

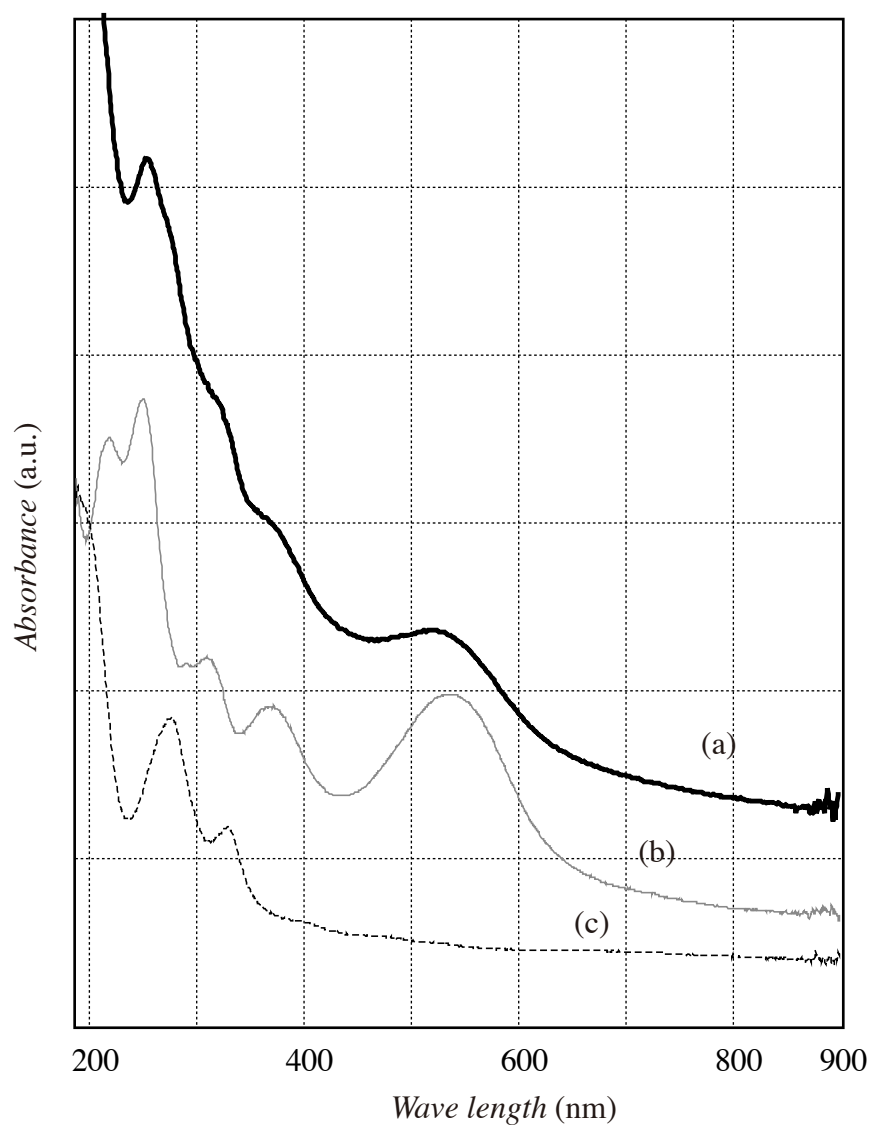


FIGURE 3.2.23 KCl基板上に作製したDTHXBQ / Pt(dmgl)₂二層薄膜のUV-Visスペクトル (a)
KCl基板上に作製したDTHXBQ (b)、Pt(dmgl)₂ (c)単層膜のスペクトルも示した。

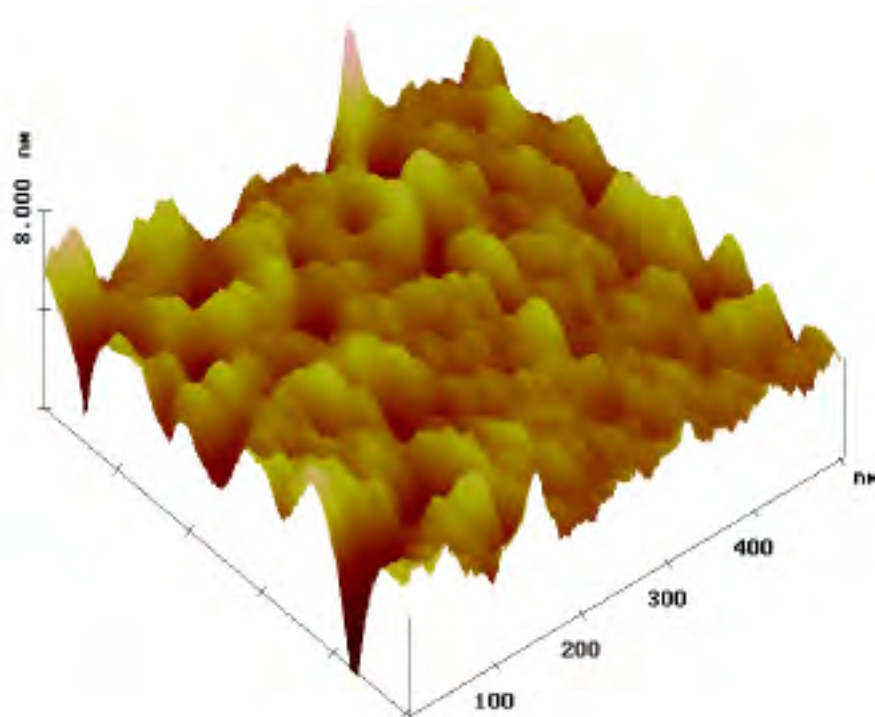


FIGURE 3.2.24 KCl基板上に作製されたテーブル状Pt(dmgl)₂微結晶
表面の拡大AFM像

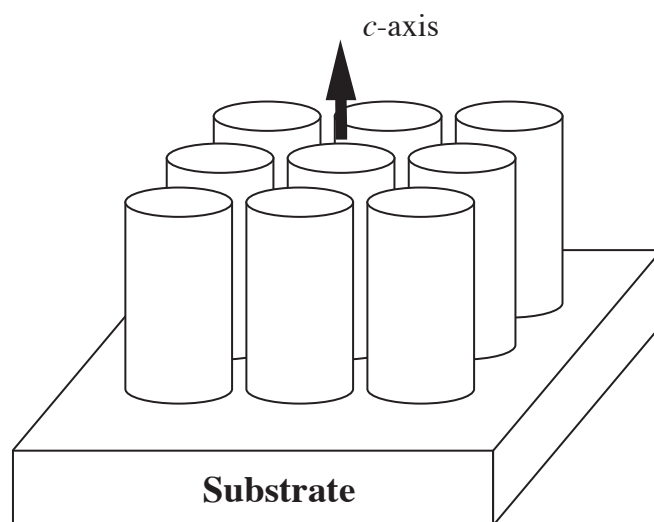
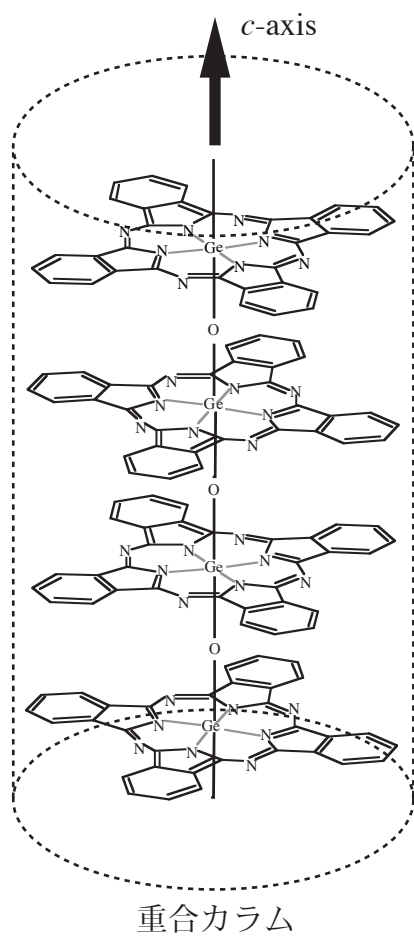


FIGURE 3.2.25 KBr基板上にエピタキシャル重合させた
GeO-phthalocyanine分子の配向モデル図

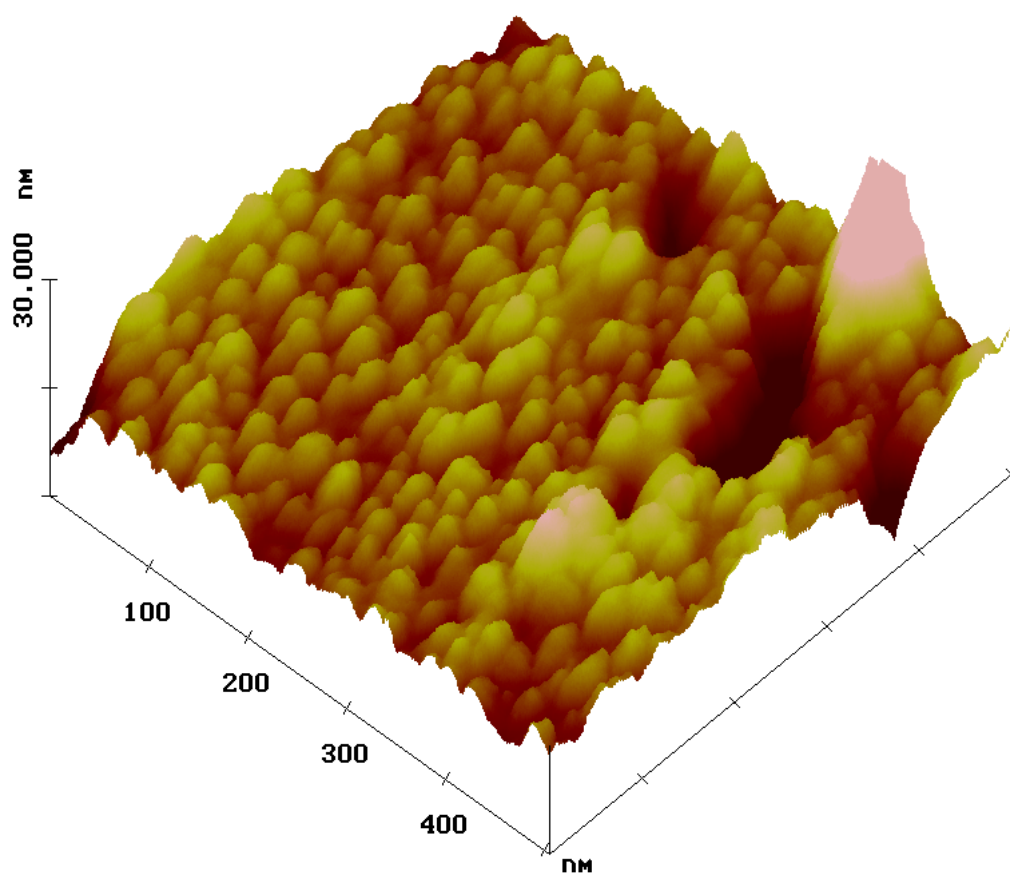
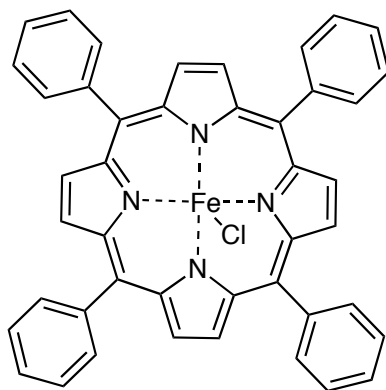
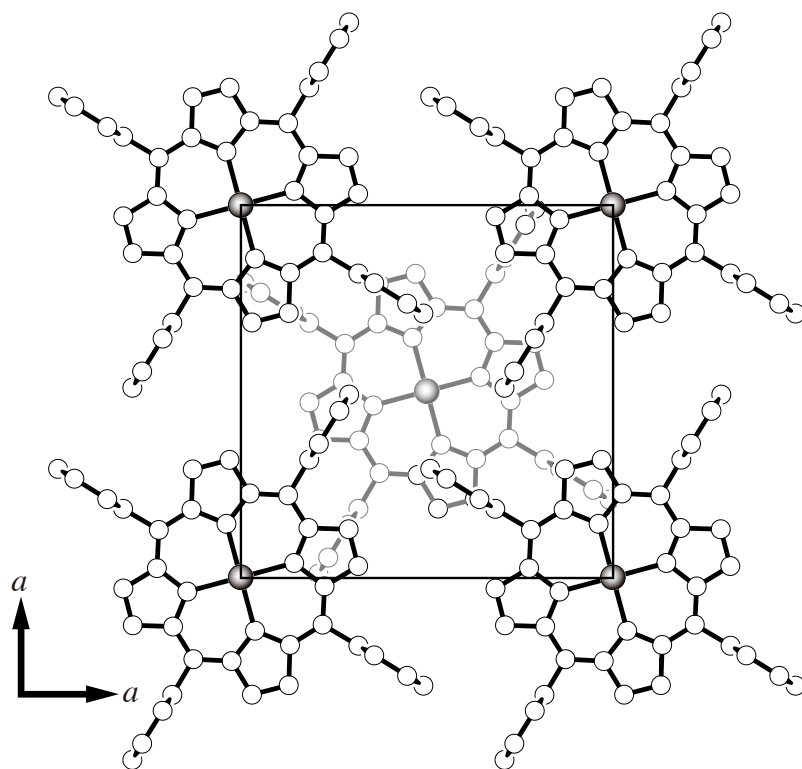


FIGURE 3.2.26 KBr基板上にエピタキシャル重合された
GeO-phthalocyanine結晶表面のAFM像

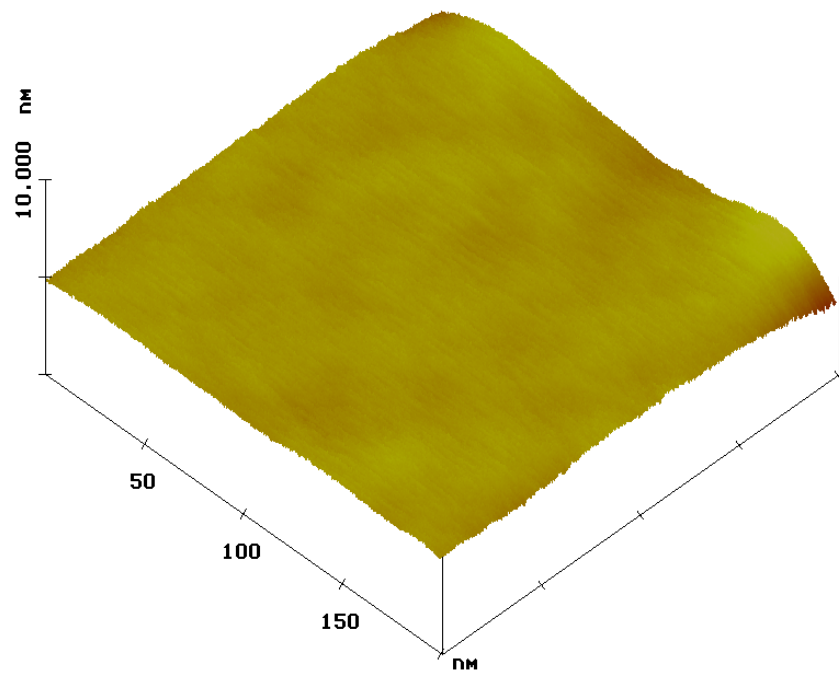


(a)



(b)

FIGURE 3.2.27 Chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphinate)iron(III)
の分子構造(a)と結晶構造の c 軸投影図(b)



結晶上面の拡大像

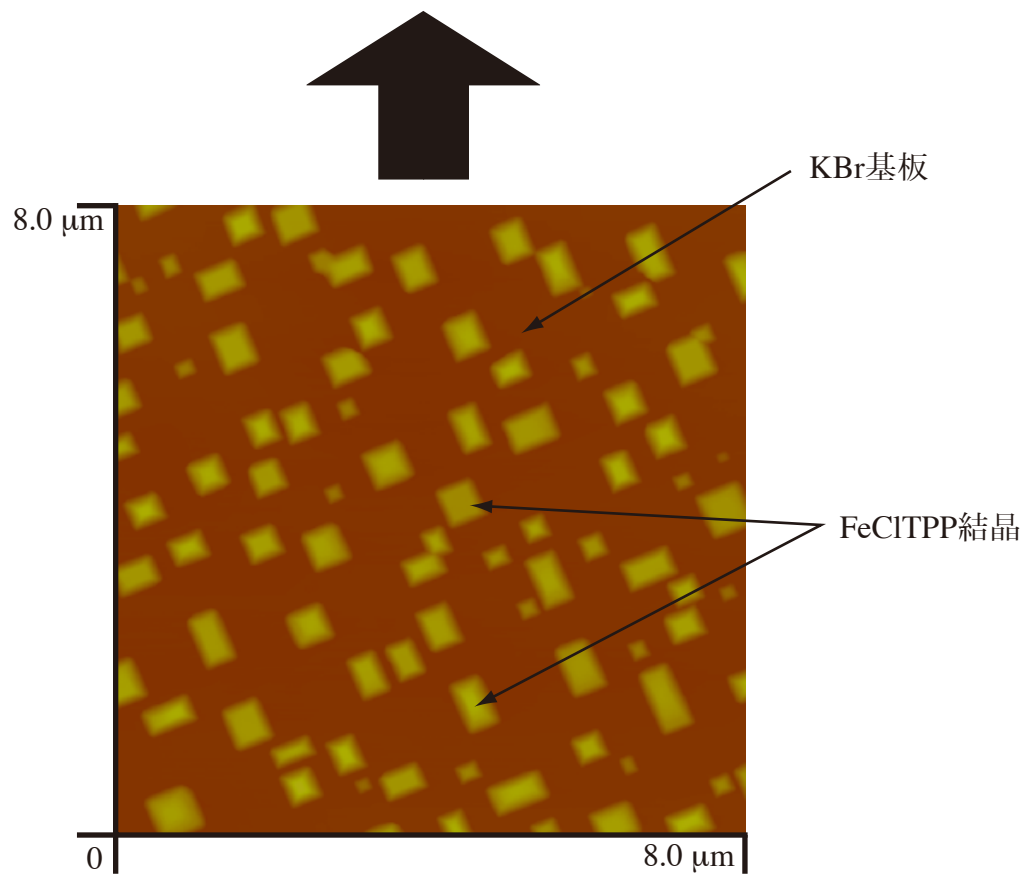


FIGURE 3.2.28 KBr基板上に作製したFeClTPP薄膜のAFM像

拡大像において非常に平滑な表面が確認される。

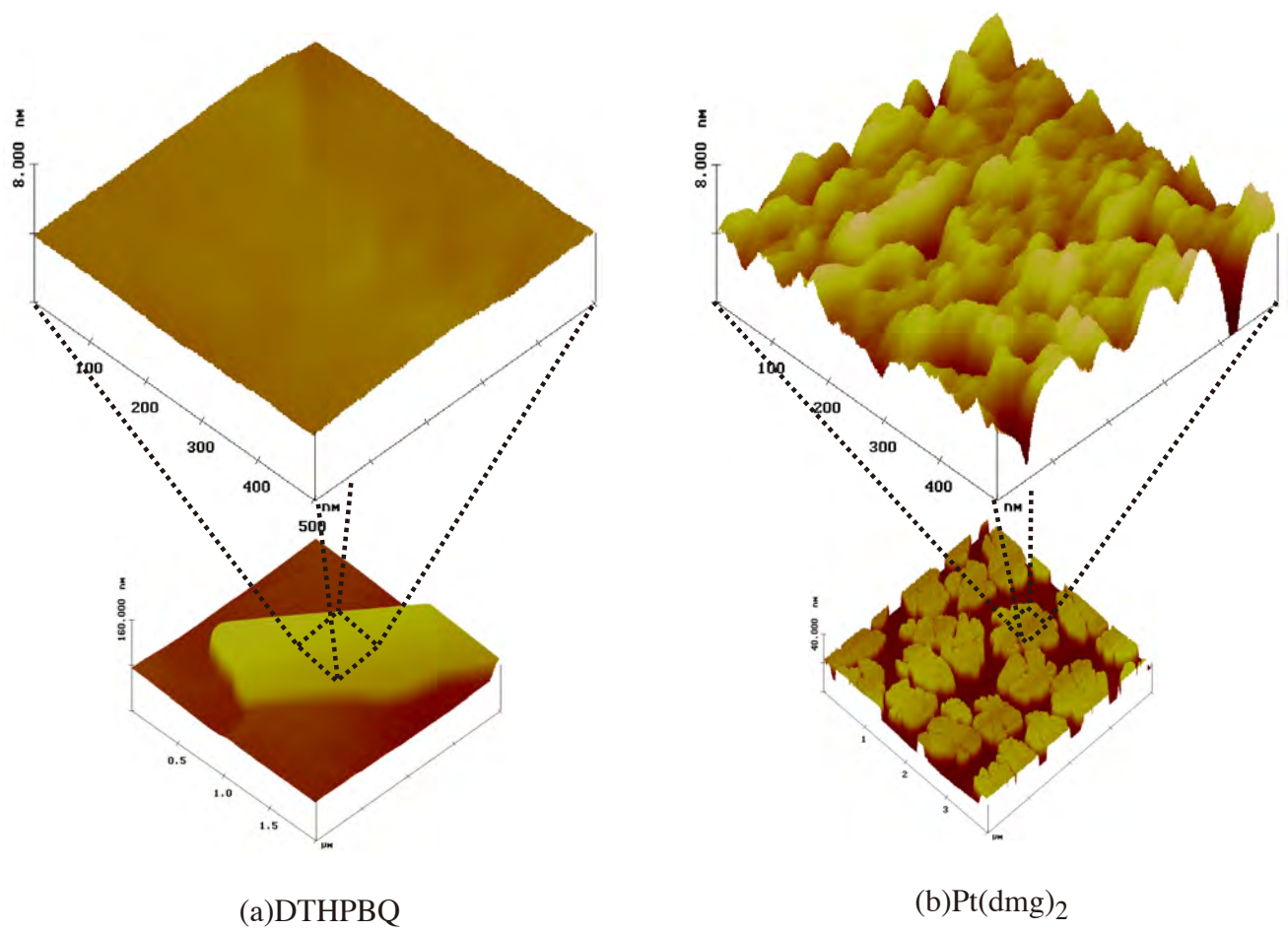


FIGURE 3.2.29 結晶表面における凹凸の比較
1次元性の強い $\text{Pt}(\text{dmgl})_2$ 表面は大きな凹凸がある。

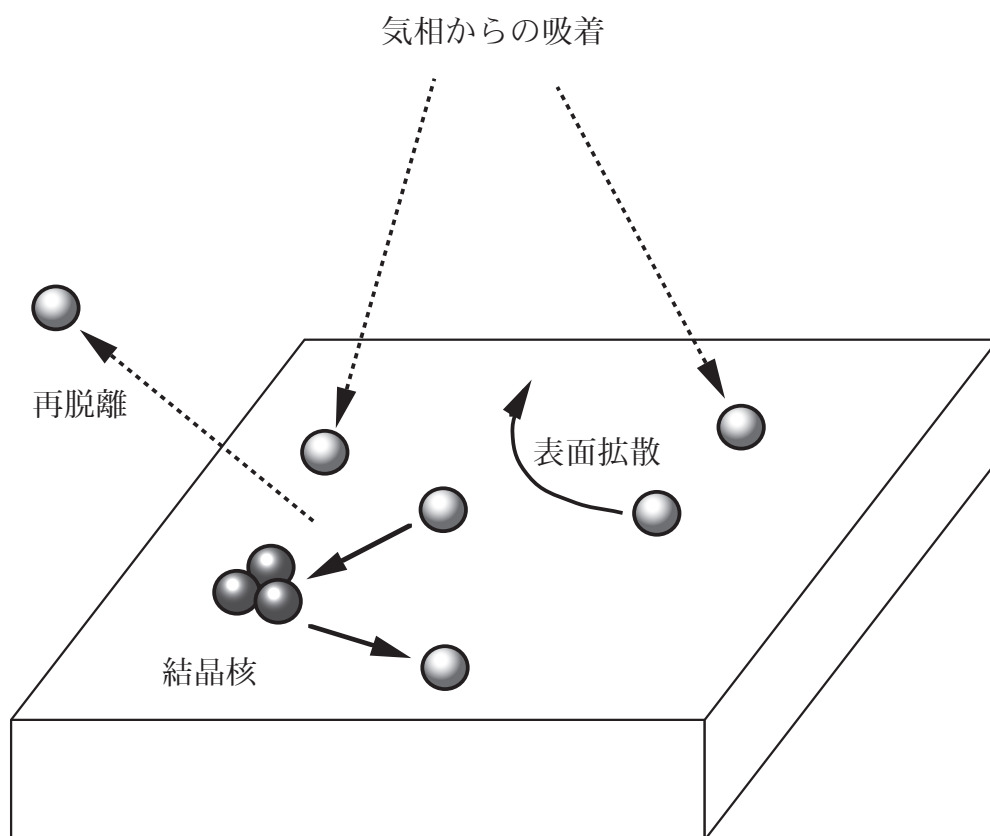
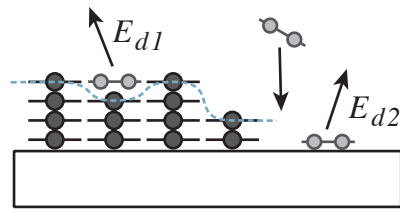
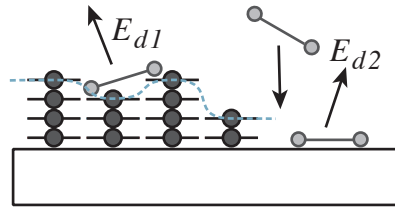


FIGURE 3.2.30 分子蒸着による核生成の模式図



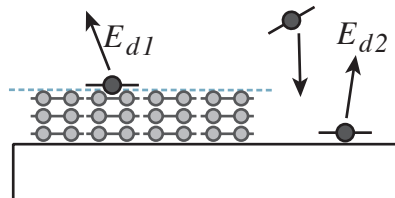
(a) 吸着分子の大きさが窪みと類似した場合

$$E_{d1} \gg E_{d2}$$



(b) 吸着分子の大きさが窪みより大きい場合

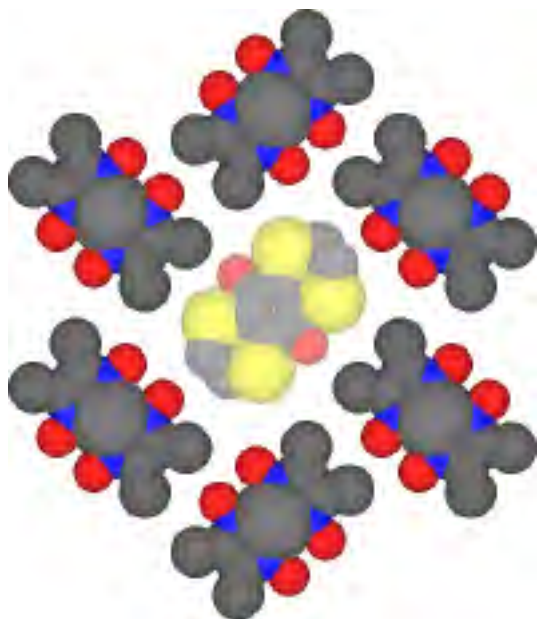
$$E_{d1} \approx E_{d2}$$



(c) 第一層表面が平滑な場合

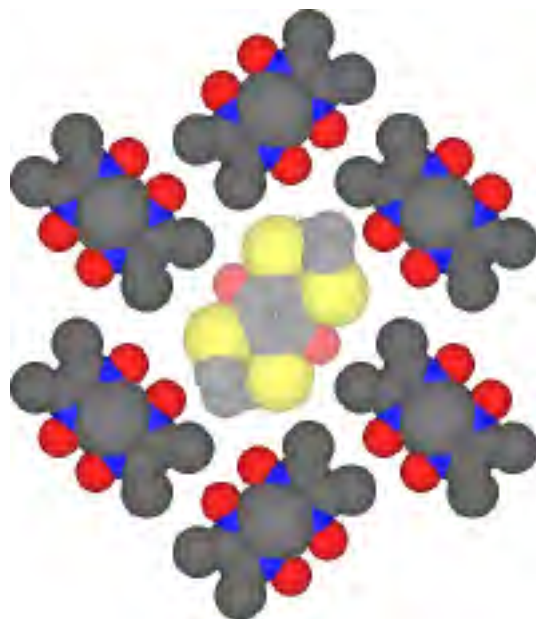
$$E_{d1} \approx E_{d2}$$

FIGURE 3.2.31 分子サイズ凹凸と再脱離に伴う吸着安定化エネルギー E_d の関係



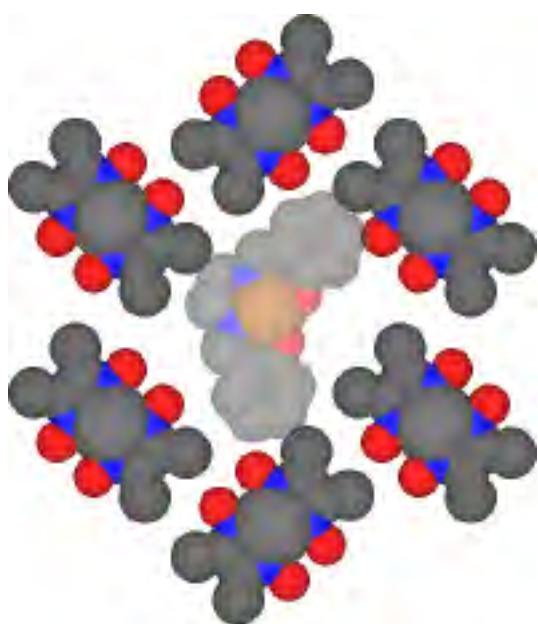
(a) DTHXBQの場合

ピットにサイズが類似している。



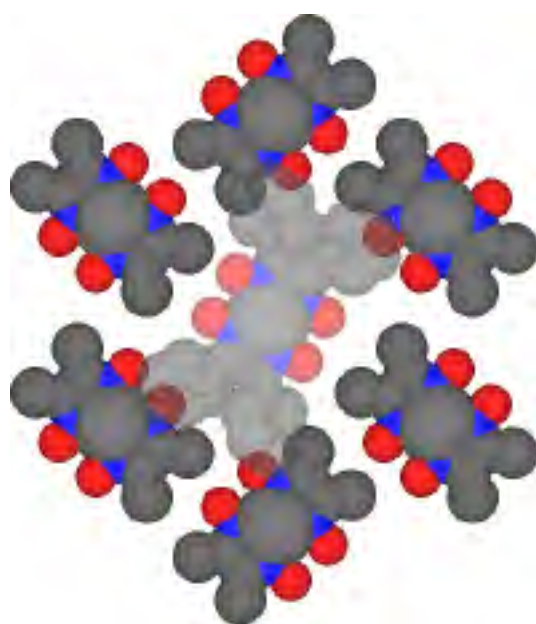
(b) DTHPBQの場合

ピットにサイズが類似している。



(c) Ni(salne)の場合

ピットに分子はおさまらない。



(d) Pt(dpg)₂の場合

ピットに分子はおさまらない。

FIGURE 3.2.32 Pt(dmg)₂ピットモデルと吸着分子サイズの比較

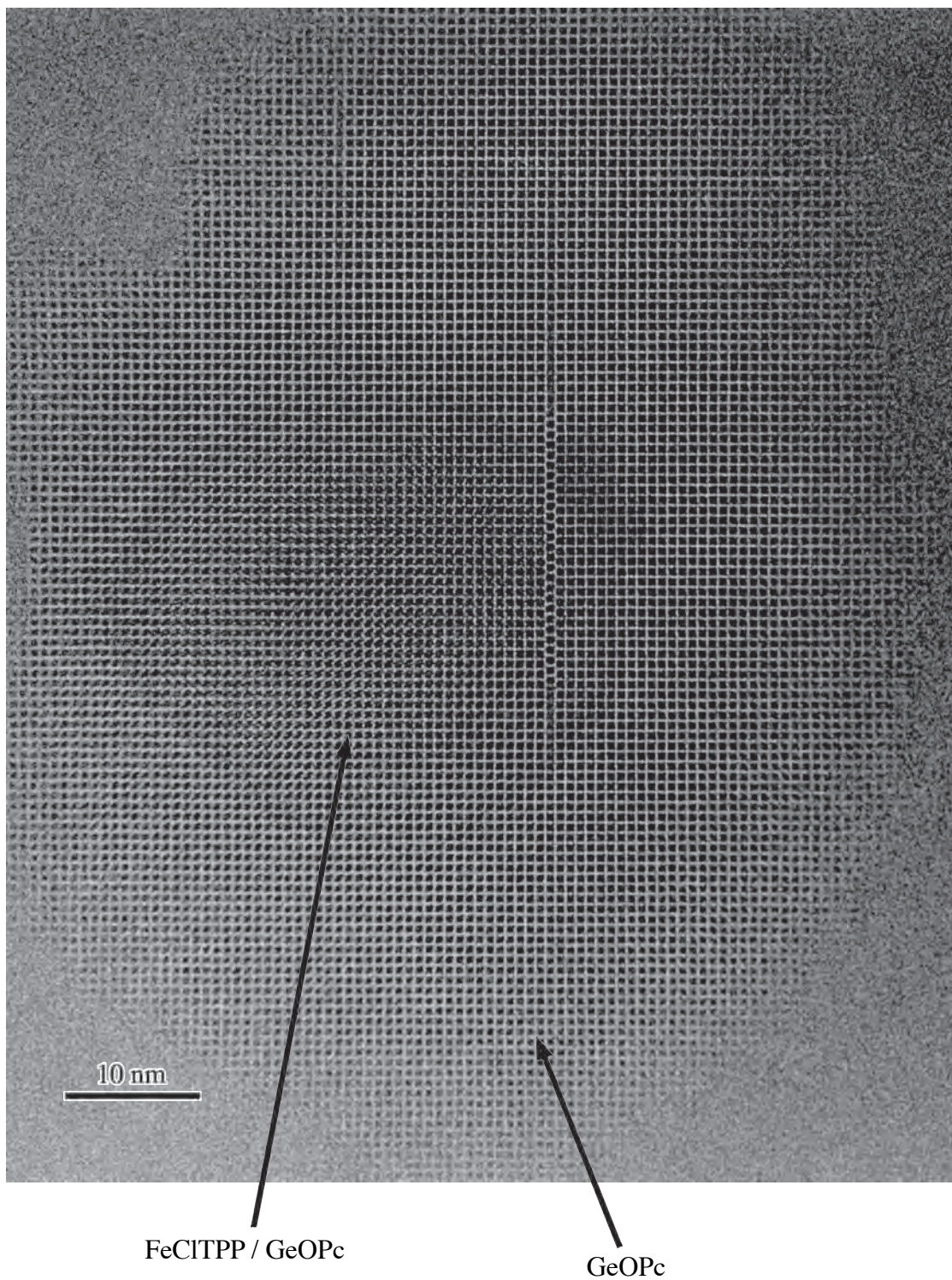
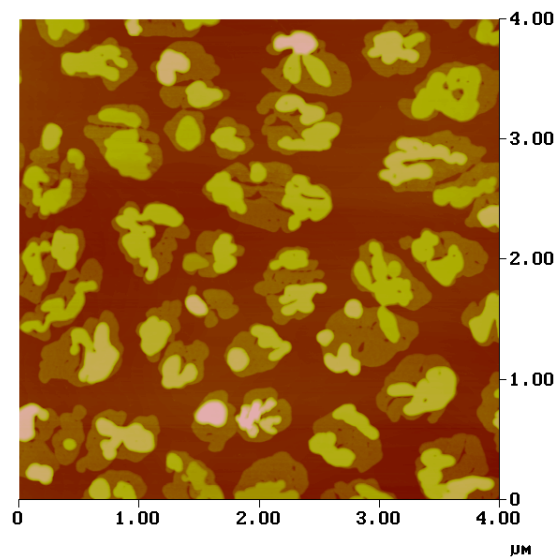
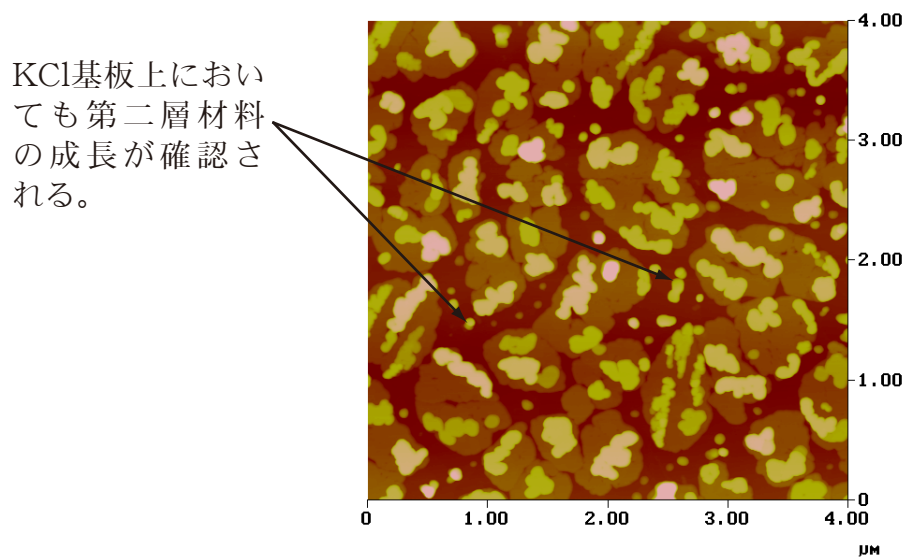


FIGURE 3.2.33 FeCITPP / GeOPc二層薄膜の高分解能電子顕微鏡像



(a) DTHXBQ / Pt(dmgl)₂ / KCl

第二層材料DTHXBQの蒸着速度：~0.5 nm/min



(b) DTHXBQ / Pt(dmgl)₂ / KCl

第二層材料DTHXBQの蒸着速度：~2 nm/min

FIGURE 3.2.34 第二層材料の蒸着速度の選択性への影響

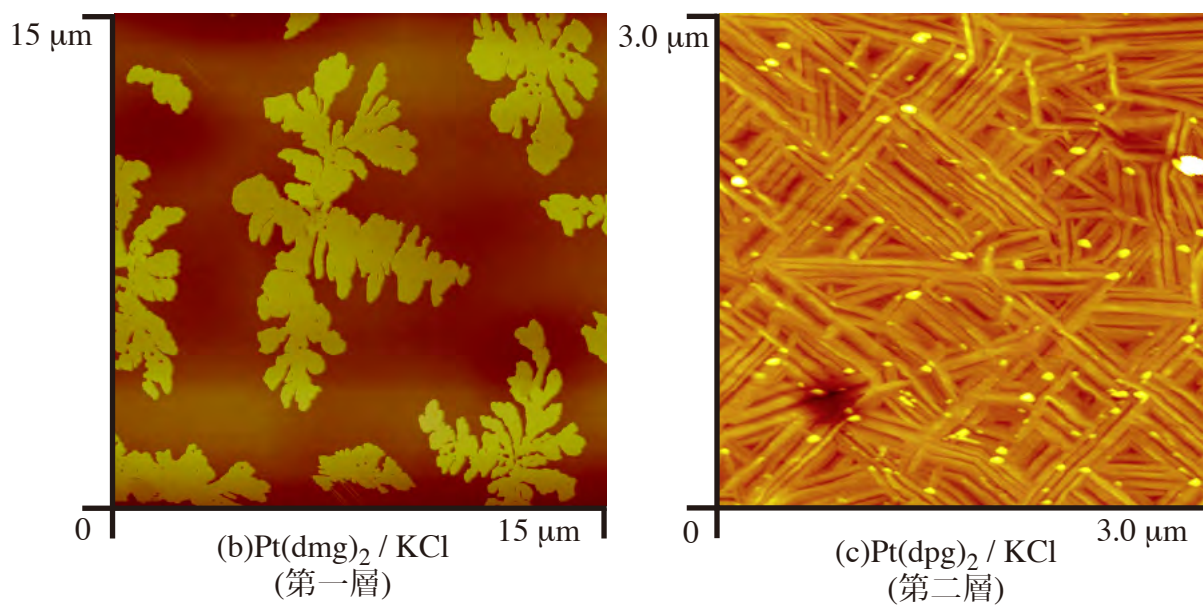
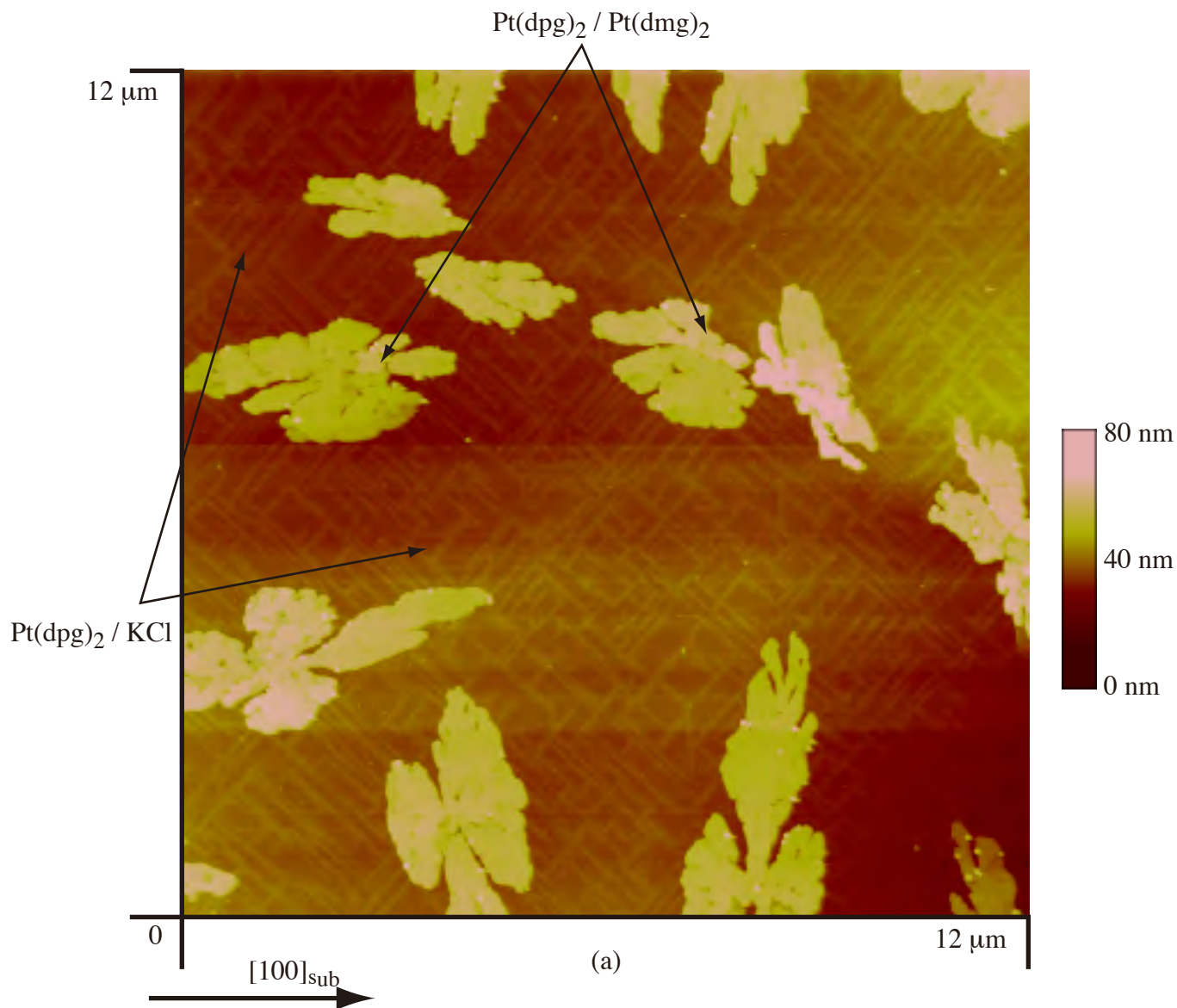


FIGURE 3.2.35 KCl基板上のPt(dpg)₂ / Pt(dmgl)₂二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c)
(基板温度 : 80°C)

Pt(dpg)₂の成長サイトには選択性が見られない⇒ランダム結晶成長

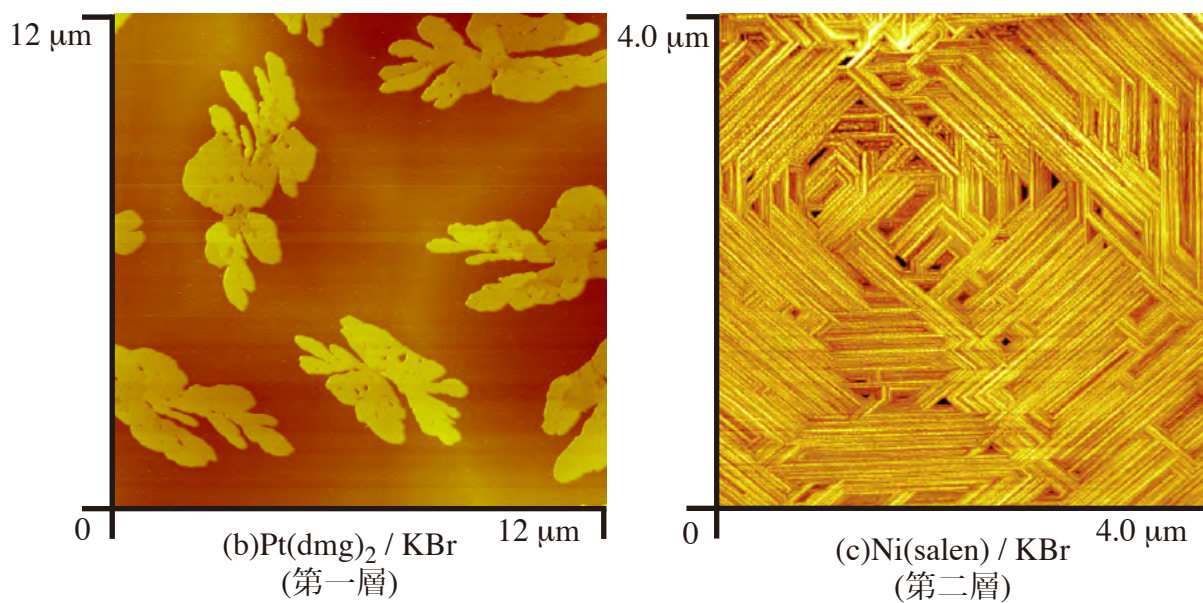
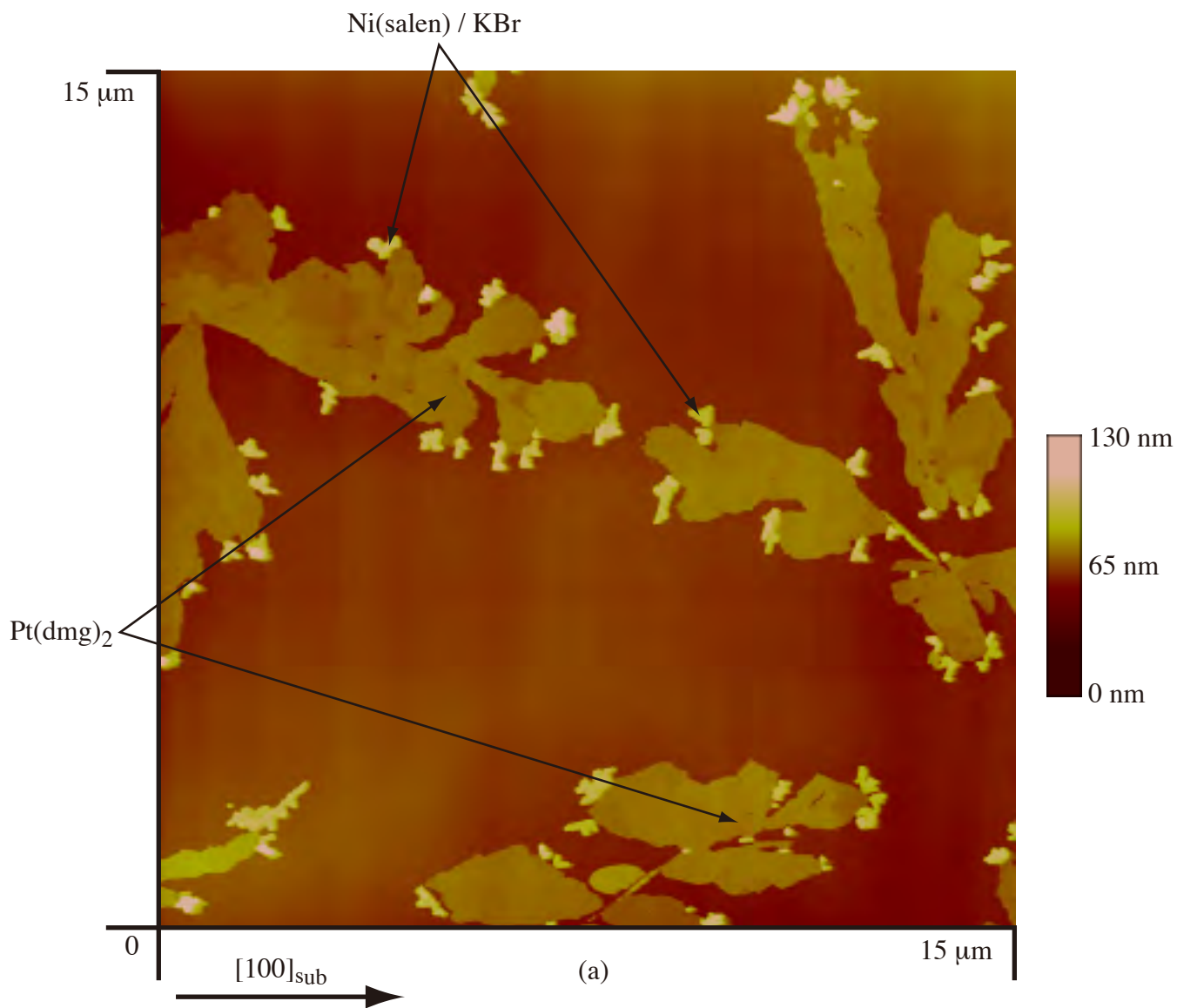
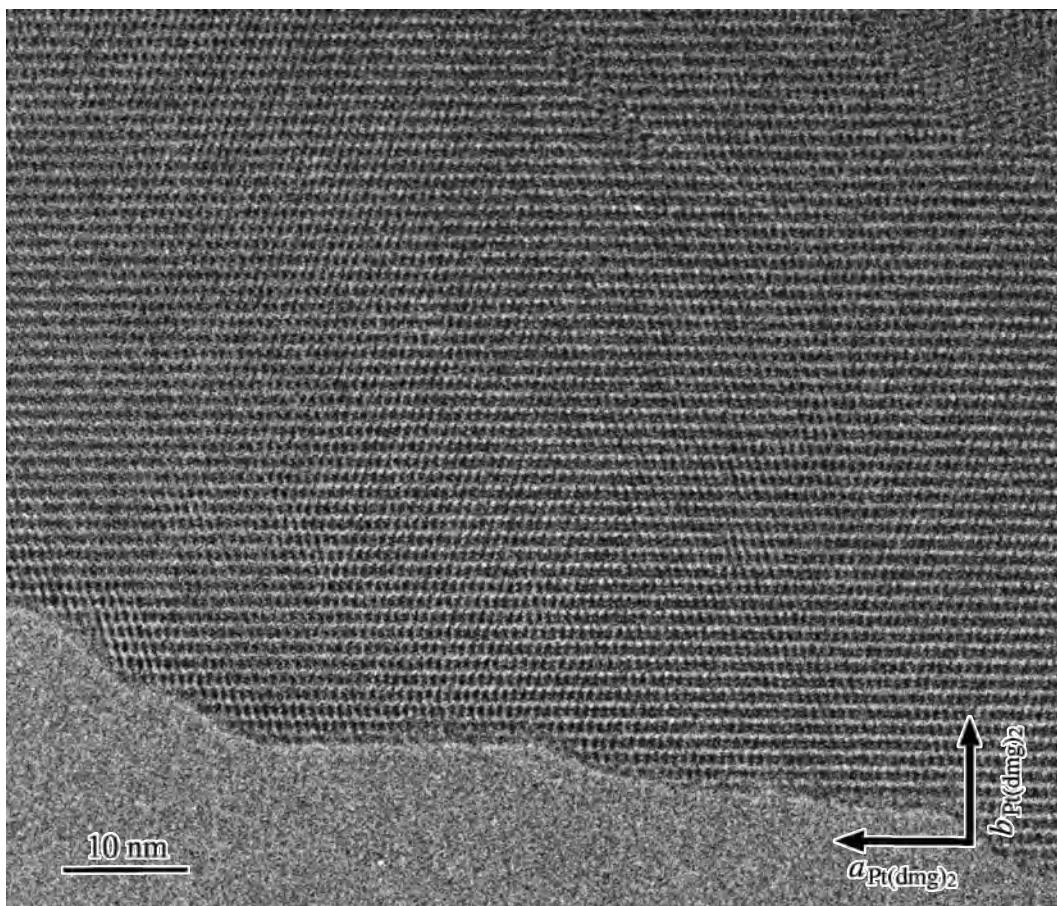
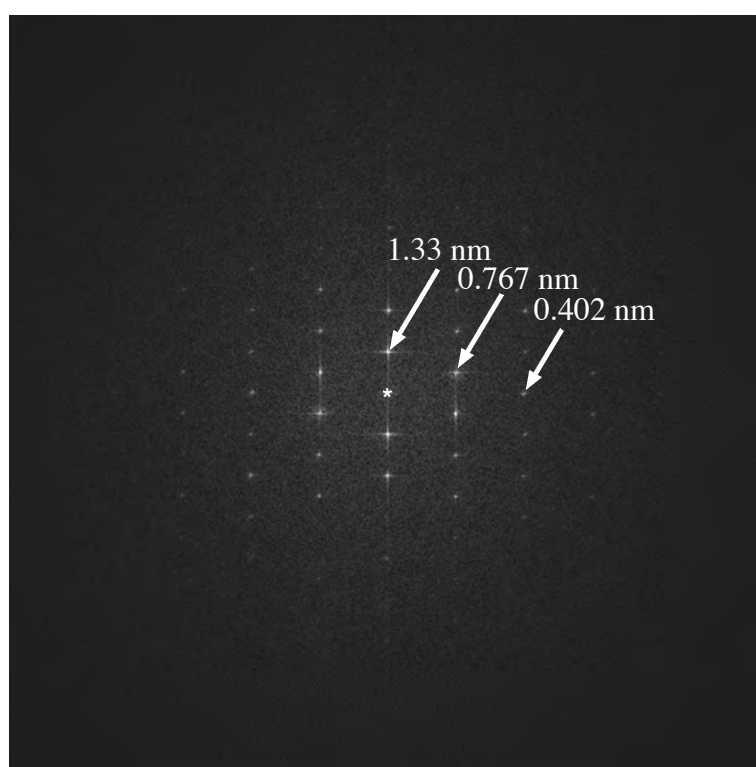


FIGURE 3.2.36 KBr基板上のNi(salen) / Pt(dmgl)₂二層膜のAFM像(a)とそれぞれ単独で作成した場合の膜形態(b), (c)
(基板温度 : 80°C)

Ni(salen)はPt(dmgl)₂結晶のサイドでのみ成長している⇒選択的サイド結晶成長

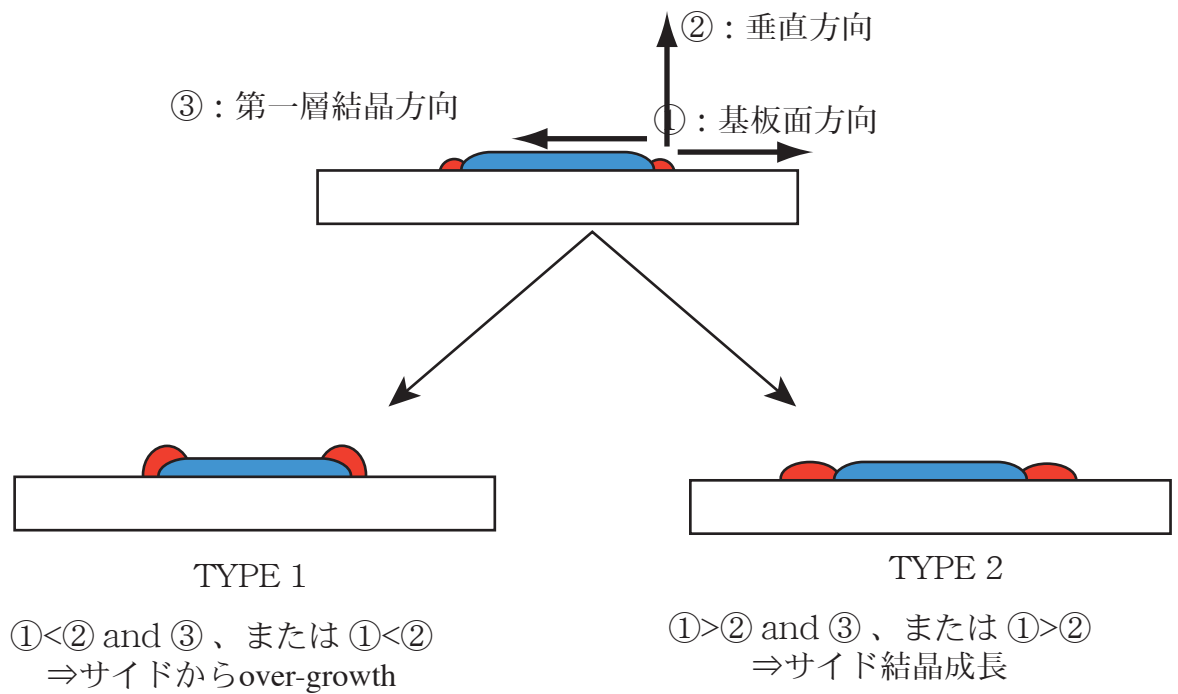


(a)

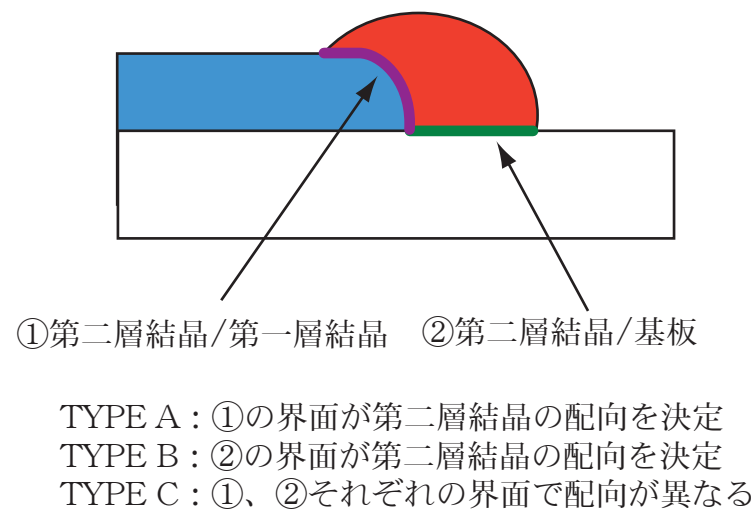


(b)

FIGURE 3.2.37 Ni(salen) / Pt(dmg)₂二層薄膜のサイド結晶成長部分の高分解能電子顕微鏡写真(a)とそのFFTパターン(b)

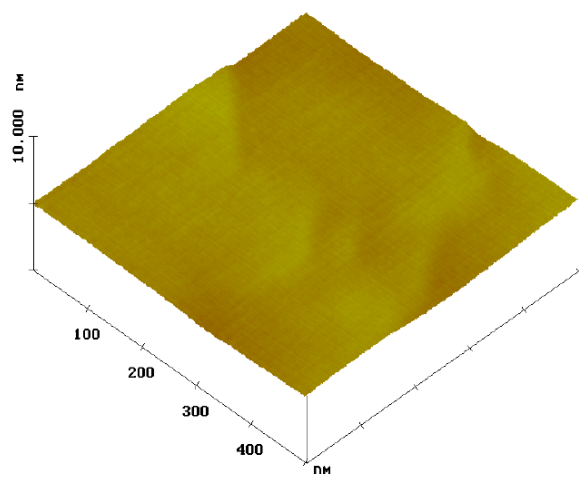


(a)第二層結晶核形成後の成長方向による分類

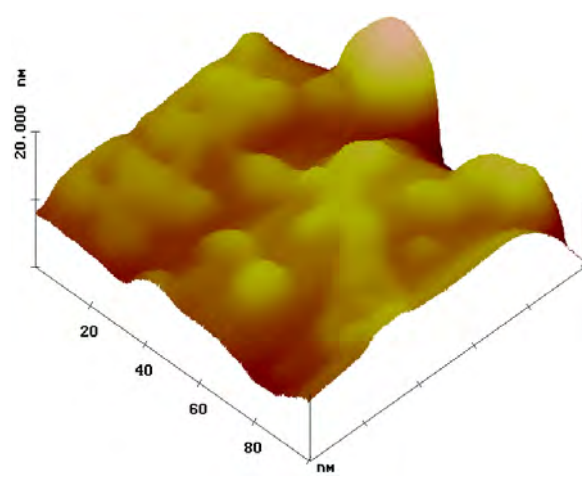


(b)結晶配向に影響を及ぼす界面による分類

FIGURE 3.2.38 サイド核形成後の結晶成長の違いによる分類

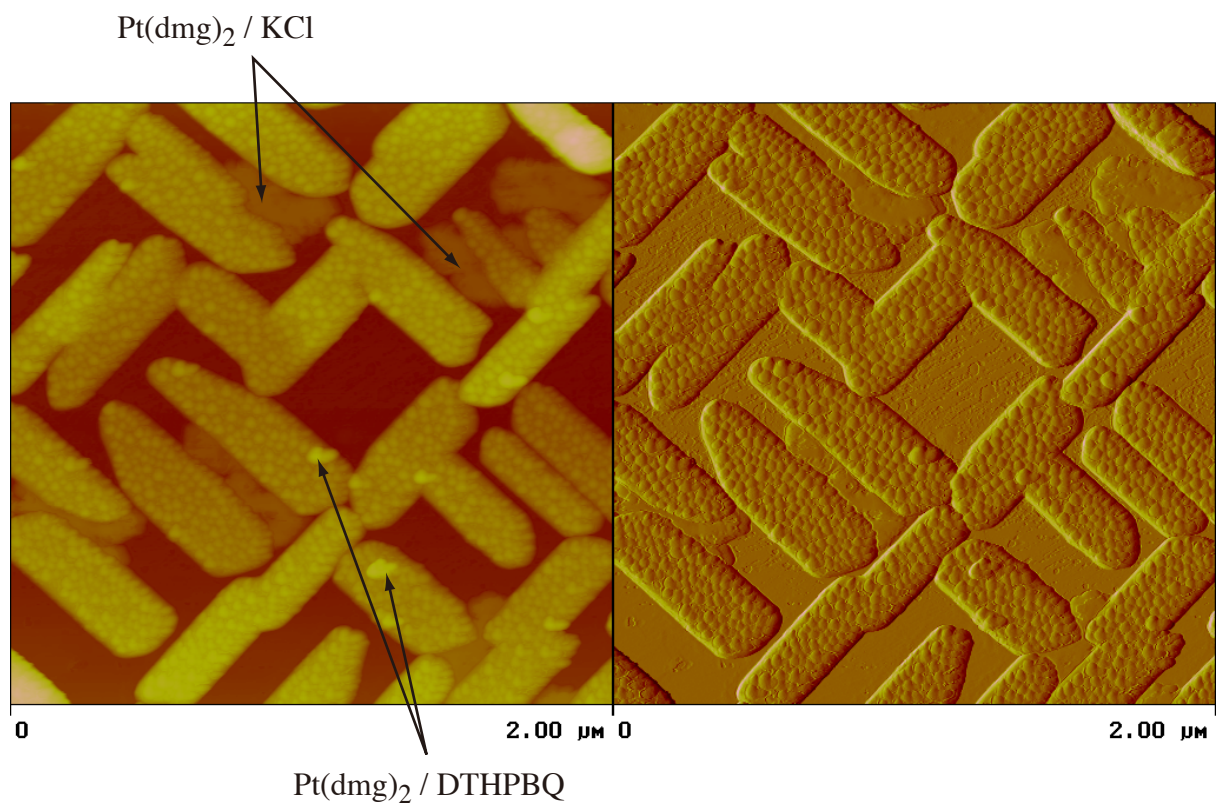


スパッタなし



スパッタ後
2mA 5sec

FIGURE 3.2.39 イオンスパッタによるDTHPBQ結晶表面形状の変化



$\text{Pt}(\text{dmgh})_2 / \text{DTHPBQ} / \text{KCl}$

DTHPBQは2mAで5秒間スパッタリング処理

FIGURE 3.2.40 スパッタした第一層に対する第二層材料の積層形態
KCl基板上也荒れ、 $\text{Pt}(\text{dmgh})_2$ 結晶の成長に選択性は現れていない。